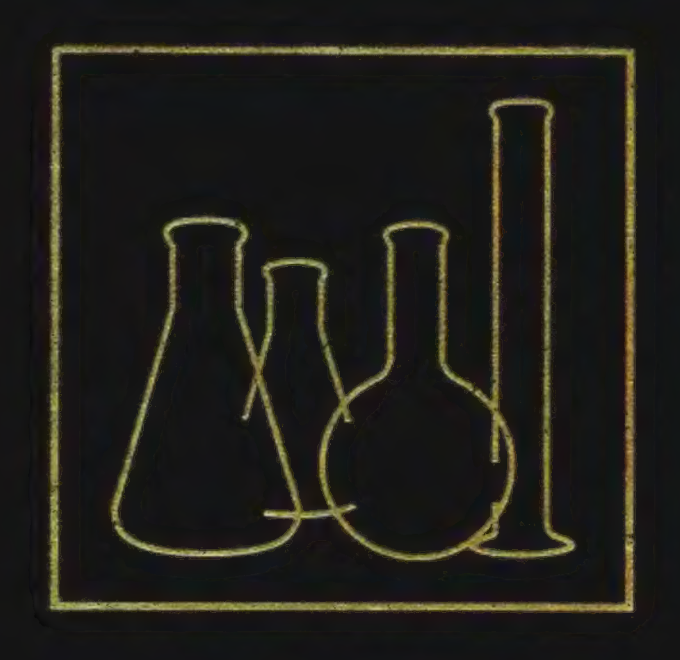
Н. Л. ГЛИНКА

# ОБЩАЯ ХИМИЯ





Г542
УДК 546(075.8)

**Глинка Н. Л.**

Общая химия: Учебное пособие для вузов/Под ред. А. И. Ермакова. — изд. 30-е, исправленное — М.: Интеграл-Пресс, 2003. — 728 с.

ISBN 5-89602-017-1

Учебное пособие предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений. Оно может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы химии, и для учащихся химических техникумов и старших классов средней школы.

В новой редакции материал пособия значительно переработан и дополнен. Добавлены сведения об элементоорганической химии и химии высокомолекулярных соединений. Впервые включён раздел "Прикладная химия", содержащий краткие сведения по отдельным направлениям для специалистов разного профиля.






# ОГЛАВЛЕНИЕ

**Часть IV. Прикладная химия**

## Предисловие к двадцать восьмому изданию

Химия развивается настолько стремительно, что не только научная, но и учебная литература быстро устаревает. Поэтому обновление материала стало необходимым и при переиздании хорошо известного и популярного в нашей стране и за рубежом учебника Н. Л. Глинки «Общая химия». Предлагаемое читателю новое, двадцать восьмое издание учебника, сохраняя в основном материал предыдущего издания, во многом отличается.

Принципиально изменена структура учебника, который состоит из четырех частей. В первой части излагаются теоретические основы химии, во второй — дается введение в химию элементов, в третьей — описываются главные свойства химических элементов, в четвертой части приводятся отдельные разделы прикладной химии. Частично обоснование такой структуры учебника дается во введении. Другой причиной этого является то, что в настоящее время многие вузовские специальности имеют существенно различающиеся учебные планы и программы подготовки по химии. Одним достаточно знакомство с общетеоретической частью, другим необходимы также вопросы, которые изложены во второй части учебника (введение в химию элементов), третьим уже требуется знание свойств отдельных элементов и их наиболее важных соединений. Все перечисленные разделы учебника достаточно самостоятельны и могут изучаться независимо один от другого. Этому способствует система ссылок по отдельным вопросам, встречающимся в различных разделах. Химия зародилась как прикладная наука, поэтому введение специальной части учебника, посвященной прикладным аспектам химии, целесообразно и актуально для любых специальностей.

Первая часть учебника существенно переработана, обновлена и дополнена. Особенностью развития современной химии является использование методов прикладной квантовой химии для описания, понимания и предсказания свойств разнообразных соединений и материалов. Поэтому в новой редакции книги данный раздел значительно расширен. В качестве примеров можно привести параграфы, посвященные релятивистким эффектам в атомах, единой квантовохимической интерпретации валентности и степени окисления, промежуточным состояниям вещества, влиянии природы вещества на скорость химической реакции, которые написаны и включены в учебник впервые.

Вторая часть — введение в химию элементов включает как ранее присутствовавший, но переработанный и дополненный материал (диаграммы состояния, комплексные соединения), так и впервые включенный (происхождение, распространенность и распределение элементов, химические свойства металлов и неметаллов).

Третья часть включает изложение неорганической, органической и, впервые, элементоорганической химии. В данной же части приведены дополненные сведения о высокомолекулярных соединениях.

Прикладные аспекты химии в настоящее время стали играть настолько важное экономическое значение и приобрели столь специфические особенности, что дать достаточное представление о них в ходе изложения основного материала по свойствам элементов и их соединений не представляется возможным. Во-первых, очень часто прикладные аспекты связаны не с конкретными соединениями, а с типичными молекулярными и макромолекулярными свойствами, наблюдаемыми для различных классов соединений. Во вторых, часто причиной интереса специалиста-нехимика к химии являются именно ее прикладные аспекты. Однако поиск соответствующего разрозненного и отрывочного при традиционном

изложении материала не всегда приводит к быстрому успеху. Кроме того, как правило, в вузах страны будущие специалисты в области механики, физики, прикладных дисциплин: теплоэнергетики, электроснабжения, машин и аппаратов, автоматизации процессов и др. изучают в ограниченном объеме часов лекционного курса лишь общую часть. Потребность же в более разносторонних знаниях по химии для них, даже в рамках факультативного курса, не всегда поддерживается учебными пособиями, ориентированными на учебную программу конкретной нехимической специальности. Попытка соединить вышеупомянутые противоречивые требования и представлена в четвертой части учебника, где приводится краткая сводка по отдельным направлениям прикладной химии. Однако ясно, что далеко не все главные направления современной прикладной химии удалось отразить в настоящем издании.

В ходе работы над новым изданием учебника Н. Л. Глинки были замечены и исправлены отдельные опечатки и неточности, а также учтены современные требования по применению международной системы единиц СИ физических величин в химии, произошедшие изменения в номенклатуре неорганических соединений.

По сравнению с предыдущими изданиями в настоящем устранен материал исторического и биографического плана.

Учитывая существенное изменение структуры и содержания отдельных разделов редакция ждет отклики, предложения и мнения читателей, способствующие совершенствованию учебника Н. Л. Глинки «Общая химия». Всю информацию пожалуйста направляйте по адресу: 125130, г. Москва, а/я 240, «Интеграл — Пресс».

*Переработка, дополнение и редактирование двадцать восьмого издания учебника Н. Л. Глинки осуществлено доктором химических наук, профессором Ермаковым А. И.*

## Из предисловия к шестнадцатому изданию

Учебник профессора Н. Л. Глинки «Общая химия» выдержал при жизни автора двенадцать изданий и три после его смерти. По этому учебнику знакомились с химией многие поколения студентов, им пользовались школьники при углубленном изучении химии, к нему часто прибегали специалисты нехимических профессий. Все издания этой книги неизменно пользовались большой популярностью. Это не удивительно, ибо учебник обладал важными достоинствами. Автор умел ясно, последовательно и логично излагать учебный материал. Кроме того, книга была своего рода краткой энциклопедией общей химии — в ней нашли отражение многие вопросы химии, в том числе и такие, которые выходили за рамки программы нехимических вузов.

Однако к настоящему времени назрела потребность в существенной переработке учебника Н. Л. Глинки. Необходимость этого связана, в первую очередь, с тем, что на протяжении последних десятилетий химическая промышленность СССР бурно развивалась, в результате чего резко усилилось проникновение химии в другие отрасли народного хозяйства и возросла ее роль в подготовке специалистов многих профессий. Этот период времени характеризовался также колоссальным ростом объема фактического материала химии, что заставляет по-новому подойти к его отбору для учебника. Наконец, интенсивно продолжался процесс превращения химии из эмпирической науки в область естествознания, покоящуюся на строгих научных основах, — прежде всего, на современных представлениях о строении вещества и на идеях термодинамики. Все эти обстоятельства привели к существенному изменению школьной программы по химии, в которой теперь предусмотрено изучение ряда вопросов, рассматривавшихся ранее лишь в высшей школе.

В настоящем издании расширены разделы, посвященные строению вещества и учению о растворах; кратко рассмотрены основные идеи химической термодинамики и методы простейших химико-термодинамических расчетов; подробнее, чем в предыдущих изданиях, изложены вопросы, связанные с окислительно-восстановительными процессами и со свойствами металлов и сплавов. При этом общий план построения учебника сохранен в основном прежним.

# Введение

**1. Химия как наука.** *Химия — наука о строении, свойствах веществ, их превращениях и сопровождающих явлениях.* Перед современной химией стоят три главные задачи. Во-первых, основополагающим направлением развития химии является исследование строения вещества, развитие теории строения и свойств молекул и материалов. Важно установление связи между строением и разнообразными свойствами веществ и на этой основе построение теорий реакционной способности вещества, кинетики и механизма химических реакций и каталитических явлений. Осуществление химических превращений в том или ином направлении определяется составом и строением молекул, ионов, радикалов, других короткоживущих образований. Знание этого позволяет находить способы получения новых продуктов, обладающих качественно или количественно иными свойствами, чем имеющиеся. Поэтому вторая задача — осуществление направленного синтеза новых веществ с заданными свойствами. Здесь также важно найти новые реакции и катализаторы для более эффективного осуществления синтеза уже известных и имеющих промышленное значение соединений. В третьих — анализ. Эта традиционная задача химии приобрела особое значение. Оно связано как с увеличением числа химических объектов и изучаемых свойств, так и с необходимостью определения и уменьшения последствий воздействия человека на природу.

Современная химия достигла такого уровня развития, что существует целый ряд ее специальных разделов, являющихся самостоятельными науками. В зависимости от атомарной природы изучаемого вещества, типов химических связей между атомами различают неорганическую, органическую и элементоорганическую химии. Объектом неорганической химии являются все химические элементы и их соединения, другие вещества на их основе. Органическая химия изучает свойства обширного класса соединений, образованных посредством химических связей углерода с углеродом и другими органогенными элементами: водородом, азотом, кислородом, серой, хлором, бромом и йодом. Элементоорганическая химия находится на стыке неорганической и органической химии. Эта «третья» химия относится к соединениям, включающим химические связи углерода с остальными элементами периодической системы, не являющимися органогенами. Молекулярная структура, степень агрегации (объединения) атомов в составе молекул и крупных молекул — макромолекул привносят свои характерные особенности в химическую форму движения материи. Поэтому существуют химия высокомолекулярных соединений, кристаллохимия, геохимия, биохимия и другие науки. Они изучают крупные объединения атомов и гигантские полимерные образования различной природы. Везде центральным вопросом для химии является вопрос о химических свойствах. Предметом изучения являются также физические, физико-химические и биохимические свойства веществ. Поэтому не только интенсивно разрабатываются собственные методы, но и привлекаются к изучению веществ другие науки. Так важными составными частями химии являются физическая химия и химическая физика, исследующие химические объекты, процессы и сопровождающие их явления с помощью расчетного аппарата физики и физических экспериментальных методов. Сегодня эти науки объединяют целый ряд других: квантовая химия, химическая термодинамика (термохимия), химическая кинетика, электрохимия, фотохимия, химия высоких энергий, компьютерная химия и др. Только перечень фундаментальных наук химического направления уже говорит об исключительном разнообразии проявления химической формы движения материи и влиянии ее на нашу повседневную





жизнь. Существует множество направлений развития прикладной химии, призванной решать конкретные задачи практической деятельности человека. Химическая наука достигла такого уровня развития, что стала порождать новые производства и технологии.

**2. Химия как учебная дисциплина.** Химия является общетеоретической дисциплиной. Она призвана дать студентам современное научное представление о веществе как одном из видов движущейся материи, о путях, механизмах и способах превращения одних веществ в другие. Знание основных химических законов, владение техникой химических расчетов, понимание возможностей, предоставляемых химией с помощью других специалистов, работающих в отдельных и узких ее областях, значительно ускоряют получение нужного результата в различных сферах инженерной и научной деятельности. Химия знакомит будущего специалиста с конкретными проявлениями вещества, дает возможность с помощью лабораторного эксперимента «почувствовать» вещество, узнать его новые виды и свойства. Особенностью химии как дисциплины для студентов нехимических специальностей является то, что в небольшом по объему курсе необходимо иметь сведения практически из всех отраслей химии, оформившихся как самостоятельные науки и изучаемые химиками и химиками-технологами в специальных дисциплинах. Кроме того, разнообразие интересов представителей разных специальностей часто приводит к созданию специализированных курсов химии. При всех положительных сторонах такой ориентации существует и серьезный ее недостаток — сужается мировоззрение специалиста, уменьшается свобода его ориентации в свойствах вещества и методах его получения и применения. Поэтому курс химии для будущих специалистов не в области химии и химической технологии должен быть достаточно широк и, в необходимой мере, основателен, чтобы дать целостное представление о возможностях химии как науки, как отрасли промышленности, как основы для научно-технического прогресса. Теоретические основы для понимания многообразной и сложной картины химических явлений закладывает *общая химия*. *Химия элементов* вводит в конкретный мир веществ, образуемых химическими элементами. Современному инженеру, не имеющему специальной химической подготовки, необходимо разбираться в свойствах различных видов материалов, составов и соединений. Нередко, в той или иной мере, ему приходится иметь дело с топливами, маслами, смазками, моющими средствами, вяжущими, керамическими, конструкционными, электротехническими материалами, волокнами, тканями, биологическими объектами, минеральными удобрениями и многим другим. Другие курсы не всегда могут дать первичное представление об этом. Необходимо восполнять этот пробел. Данный раздел относится к наиболее динамично меняющейся части химии и, конечно, достаточно быстро устаревает. Поэтому, своевременный и тщательный отбор материала здесь является крайне необходимым для регулярного обновления дисциплины. Все это и ведет к целесообразности введения в курсе химии для студентов нехимических специальностей отдельного раздела *прикладной химии*.

**3. Химия как отрасль промышленности.** «Широко распростирает химия руки свои в дела человеческие... Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются перед очами нашими успехи ее прилежания», — такие слова произнес М. В. Ломоносов в своем «Слове о пользе химии» еще более двух столетий назад. Сегодня количество таких примеров неизмеримо больше, а влияние химии на нашу жизнь огромно. Более того, современный уровень жизни человечества просто невозможен без продуктов и методов химии. Они в решающей мере определяют современное лицо окружающего нас мира. Продуктов

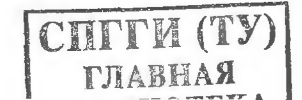
химии требуется так много, что в развитых странах существуют химические отрасли промышленности. Химическая отрасль — одна из важнейших отраслей промышленности и в нашей стране. Производимые ею химические соединения, различные композиции и материалы применяются повсюду: в машиностроении, металлургии, сельском хозяйстве, строительстве, электротехнической и электронной промышленности, связи, транспорте, космической технике, медицине, быту, и др. Только для изготовления пищевых продуктов применяется около тысячи различных химических соединений, а всего для практических нужд промышленностью выпускается более миллиона веществ. От химии во многом зависит экономическое благосостояние и обороноспособность страны. Поэтому, чтобы не сдерживать развитие других отраслей промышленности, своевременно предоставлять им новые соединения и материалы с требуемым набором свойств, химическая наука и химическая промышленность должны развиваться опережающими темпами, расширяя ассортимент продуктов, повышая их качество и увеличивая объемы выпуска. В нашей стране существуют неорганические производства основной химии, выпускающие кислоты, щелочи, соли и другие соединения, удобрения. Большое место занимают нефтехимические производства: получение топлива, масел, растворителей, мономеров органической химии (углеводородов, спиртов, альдегидов, кислот), разнообразых полимеров и материалов на их основе, синтетического каучука, химических волокон, препаратов для защиты растений, кормов и добавок к кормам, товаров бытовой химии. Существует и малая химия, когда объемы выпускаемой продукции невелики, но ассортимент ее очень широк. К такой продукции относятся вспомогательные вещества для производства полимерных материалов (катализаторы, стабилизаторы, пластификаторы, антипирены), красители, лекарственные препараты, дезинфицирующие средства и другие препараты санитарии и гигиены, средства химизации сельского хозяйства — гербициды, инсектициды, фунгициды, дефолианты и др. Главными направлениями развития современной химической промышленности являются: производство новых соединений и материалов и повышение эффективности существующих производств. Для этого важно найти новые реакции и катализаторы, выяснить механизмы протекающих процессов. Это определяет химический подход при решении инженерных задач повышения эффективности производства. Типичной чертой химической промышленности является сравнительно небольшое количество работающих и высокие требования к их квалификации, причем относительное количество специалистов-химиков невелико, а больше представителей других специальностей (механиков, теплоэнергетиков, специалистов по автоматизации производства и др.). Характерны крупные размеры энерго- и водопотребления, высокие экологические требованиям к производству. В нехимических отраслях многие технологические операции связаны с подготовкой и очисткой сырья и материалов, окраской, склеиванием, и другими химическими процессами.

**4. Химия как основа научно-технического прогресса.** Соединения, составы и материалы, создаваемые химией, играют важнейшую роль для повышения производительности труда, снижения энергетических затрат на производство необходимой продукции, освоения новых технологий и техники. Примеров успешного влияния химии на методы машиностроительной технологии, приемы эксплуатации машин и аппаратов, развитие электронной промышленности, космической техники и реактивной авиации и многих других направлений научно-технического прогресса множество. Например, внедрение химических и электрохимических методов обработки металлов резко снижает количество отходов,



неизбежных при обработке металлов резанием. При этом снимаются ограничения по прочности и твердости металлов и сплавов, форме детали, достигаются высокая чистота поверхности и точность размеров деталей. Такие материалы как синтетический графит (который при высоких температурах более прочен, чем металлы), корундовая (на основе оксида алюминия) и кварцевая (на основе диоксида кремния) керамики, синтетические полимерные материалы, стекла могут проявлять уникальные свойства. Например, закристаллизованные стекла (ситаллы) получают введением в расплавленное стекло веществ, способствующих возникновению центров кристаллизации и последующему росту кристаллов. Такой ситалл как «пирокерам» в девять раз прочнее прокатанного стекла, тверже высокоуглеродистой стали, легче алюминия и по термостойкости близок к кварцу. Современные смазочные материалы позволяют существенно снизить коэффициент трения и повысить износостойкость материалов. Применение масел и смазок, содержащих дисульфид молибдена, увеличивает срок эксплуатации узлов и деталей автомобиля в 1,5 раза, отдельных частей — до двух раз, а коэффициент трения при этом удается снизить более, чем в 5 раз. Элементоорганические вещества — полиорганосилоксаны отличаются гибкостью и спиралеобразной структурой молекул, образующих клубки по мере понижения температуры. Таким образом они сохраняют незначительно меняющуюся вязкость в широком диапазоне температур. Это позволяет их использовать в качестве гидравлической жидкости в самых разнообразных условиях. Защита металлов от коррозии приобрела целенаправленность действия после создания электрохимической теории коррозии и позволяет избежать значительных экономических затрат на возобновление изделий из металлов. В настоящее время перед химией совместно с другими науками, техникой и промышленностью стоит много актуальных и сложных задач. Синтез и практическое применение подходящих высокотемпературных и, далее, горячих сверхпроводников позволит существенно изменить способы хранения и передачи энергии. Необходимы новые материалы, среди которых выделяются материалы на основе металлов, полимеры, керамика и композиты. Так проблема создания экологически чистого двигателя, в основе которого лежит реакция сгорания водорода в кислороде, заключается в создании материалов или процессов, препятствующих проникновению водорода через стенки резервуаров-аккумуляторов водорода. Создание новых химических технологий — также важное направление научно-технического прогресса. Так, стоит задача обеспечения новыми видами жидкого и газообразного топлива, получаемого при переработке угля, сланцев, торфа, древесины. Это возможно на основе новых каталитических процессов.

**5. Химия как искусство.** Внутреннюю общность химии и искусства, которая заключается в их творческой природе, заметил еще М. Бертло. Химия, как и искусство, сама создает для себя и для других наук объекты, которые вновь изучаются и исследуются, например, для того, чтобы достичь более совершенного результата. В качестве примера можно привести синтез и модификацию высокомолекулярных соединений, не имеющих аналога в природе — полиорганосилоксанов, которые в своей структуре соединяют характерные черты неорганических и органических соединений и в силу этого обладают уникальными молекулярными и практическими свойствами. Фактически химия доказывает, что новые формы и образы отражения и проявления реальности могут быть не только на уровне макрообъектов, но и на макромолекулярном и молекулярном уровнях.



# Часть I. Теоретические основы химии

Глава 1

## АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

*Все вещества состоят из атомов.* Представление о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц, — атомная гипотеза — возникло еще в древней Греции. Однако создание научно обоснованного атомно-молекулярного учения стало возможным значительно позже — в XVIII—XIX вв., когда физика стала базироваться на точном эксперименте. В химию количественные методы исследования были введены М. В. Ломоносовым во второй половине XVIII в.

Атомы бывают различные. Атомы каждого вида одинаковы между собой, но они отличаются от атомов любого другого вида. Так, атомы углерода, азота и кислорода имеют различные размеры, отличаются по физическим и химическим свойствам. Атомы состоят из элементарных частиц; для последних приняты условные обозначения (табл. 1.1).

*Таблица 1.1. Характеристики отдельных элементарных частиц*

| Частица | Обозначение | Заряд, Кл | Масса покоя, кг |
|---|---|---|---|
| Электрон | $e^-$, $e$, $\beta^-$ | $-1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ | $9{,}10953 \cdot 10^{-31}$ |
| Протон | $p$, ${}^1_1p$, ${}^1_1\mathrm{H}$ | $+1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ | $1{,}67265 \cdot 10^{-27}$ |
| Нейтрон | $n$, ${}^1_0n$ | 0 | $1{,}67495 \cdot 10^{-27}$ |

*Атом — система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра и электронов. Тип атома определяется составом его ядра. Ядро состоит из протонов и нейтронов*, вместе называемых нуклонами. *Элемент — совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра*, т. е. числом протонов. Атомы элемента могут иметь различные числа нейтронов в составе ядра, а следовательно, и массу. Такие атомы, относящиеся к одному элементу, называются изотопами. Каждый известный элемент имеет свое обозначение. Так водород обозначается как H, углерод — C, кислород — O, кремний — Si, железо — Fe. Атом — наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

*При химическом взаимодействии атомов образуются молекулы.* Молекулы бывают одноатомные (например, молекулы гелия He), двухатомные (азота $N_2$, оксида углерода CO), многоатомные (воды $H_2O$, бензола $C_6H_6$) и полимерные (содержащие до сотен тысяч и более атомов — молекулы металлов в компактном состоянии, белков, кварца). При этом атомы могут соединяться друг с другом не только в различных соотношениях, но и различным образом. Поэтому при сравнительно небольшом числе химических элементов число различных веществ очень велико. *Состав и строение молекул определяют состояние вещества при выбранных условиях и его свойства.* Например, диоксид углерода $CO_2$ при обычных условиях — газ, взаимодействующий с водой, а диоксид кремния $SiO_2$ — твердое полимерное вещество, в воде не растворяющееся. *При химических явлениях молекулы разрушаются, но атомы сохраняются.* Во многих химических процессах атомы и молекулы могут переходить в заряженное состояние с образованием ионов — частиц, несущих избыточный положительный или отрицательный заряды.





### 1.1. Основные законы и понятия химии

Из уравнения Эйнштейна для соотношения масс и энергий $E = mc^2$ следует, что в любом процессе, сопровождающемся выделением или поглощением энергии, будет происходить соответствующее изменение массы. Если тело нагревается, — его энергия возрастает, а масса увеличивается. При выделении тепла в ходе химической реакции масса продуктов химической реакции будет меньше массы исходных веществ. Однако из-за громадного значения величины $c^2$ ($c = 2{,}997925 \cdot 10^8$ м/с) тем энергиям, которые выделяются или поглощаются при химических реакциях, отвечают очень малые массы, лежащие вне пределов возможности измерений. Например, при образовании из водорода и хлора 36,461 г хлороводорода выделяется энергия, соответствующая массе около $10^{-9}$ г. Поэтому можно не принимать во внимание ту массу, которая приносится или уносится с энергией.

Поскольку для химических процессов изменением массы можно пренебречь, существуют два важных для химии следствия. Эти следствия исторически получили названия закона сохранения массы и закона сохранения энергии, однако, строго говоря, выполняются они приближенно. Для химических процессов они формулируются следующим образом.

**Закон сохранения массы:**

*Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

Благодаря этому закону, открытому М. В. Ломоносовым в 1748—1756 гг., химия перешла от науки качественной к количественной. В производстве на этой основе ведутся расчеты материальных балансов.

**Закон сохранения энергии:**

*При любых взаимодействиях, имеющих место в изолированной системе, энергия этой системы остается постоянной и возможны лишь переходы из одного вида энергии в другой.*

Практически это означает, что, если в ходе реакции энергия выделяется или поглощается, то запас энергии в продуктах реакции по сравнению с запасом ее в исходных веществах будет меньше или больше, соответственно. Запас энергии вещества в химии принято называть теплосодержанием, а выделяющуюся или поглощающуюся энергию — теплом. Благодаря закону сохранения энергии существует целая наука, изучающая вместе с другими явлениями тепловые эффекты химических реакций, называемая химической термодинамикой. В производстве на основе данного закона ведутся тепловые балансы.

#### 1.1.1. *Закон постоянства состава.*

*Любое химически индивидуальное соединение имеет один и тот же количественный состав независимо от способа его получения*

(Ж. Пруст, 1801—1808 гг.). Это значит, что соотношения между массами элементов, входящих в состав соединения, постоянны. Закон всегда выполняется для газообразных и жидких веществ. Для вещества, находящегося в твердом состоянии, строго говоря, закон не справедлив. Это связано с тем, что в кристаллической структуре любого твердого вещества всегда, в той или иной мере, имеются пустоты, не заполненные атомами, примесные атомы других элементов и другие отклонения от идеальной структуры. На все это, наряду с температурой, давлением, концентрациями веществ, влияет очень большое число других факторов, связанных уже с технологией получения, выделения и очистки вещества. Так, в соединении висмута с таллием на единицу массы таллия может

приходиться от 1,24 до 1,82 единиц массы висмута. В диоксиде титана $TiO_2$ на единицу массы титана может приходиться от 0,65 до 0,67 единиц массы кислорода, что соответствует формуле $TiO_{1,9-2,0}$. Такая формула отражает границы состава вещества. Пределы, в которых может изменяться их состав, установлены для многих соединений. При изменении изотопного состава элемента меняется и массовый состав соединения. Например, обычная вода содержит 11% (масс.) водорода, а тяжелая — почти в два раза больше, 20%.

**1.1.2.** ***Закон кратных отношений.***

*Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа*

(Дж. Дальтон, 1808 г.). Так, углерод образует с кислородом два соединения. Одно из них — оксид углерода — содержит 42,88% (масс.) углерода и 57,12% (масс.) кислорода. Второе соединение — диоксид углерода — содержит 27,29% (масс.) углерода и 72,71% (масс.) кислорода. Подсчитаем массу кислорода, соединяющуюся с одним и тем же количеством углерода при образовании оксидов. Для этого разделим друг на друга величины, выражающие содержание кислорода и углерода в том и другом оксидах. Получим, что на одну единицу массы углерода в диоксиде углерода приходится ровно в 2 раза больше кислорода, чем в оксиде углерода (II).

| Соединение | Содержание, % (масс.) | | Число единиц массы кислорода, приходящихся на одну единицу массы углерода |
|---|---|---|---|
| | углерода | кислорода | |
| Оксид углерода (II) | 42,88 | 57,12 | 1,33 |
| Диоксид углерода | 27,29 | 72,71 | 2,66 |

Закон кратных отношений, как и закон постоянства состава, не является всеобщим и, строго говоря, также не справедлив для веществ в твердом состоянии. Например, титан образует с кислородом несколько оксидов переменного состава, важнейшими из которых являются $TiO_{1,46-1,56}$ и $TiO_{1,9-2,0}$. Ясно, что в этом случае закон кратных отношений не соблюдается.

**1.1.3.** ***Закон объемных отношений.***

*При одинаковых условиях объемы вступающих в реакцию газов, относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа*

(Ж. Гей-Люссак, 1805 г.). Например, при взаимодействии 2 объемов водорода и 1 объема кислорода образуются 2 объема водяного пара. Эти числа совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. На этом законе основаны методы газового анализа, применяемого в промышленности.

**1.1.4.** ***Закон Авогадро.***

*В равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул*

(А. Авогадро, 1811 г.). Закон Авогадро позволил сделать выводы о числе атомов в молекулах газов например, таких, как водород, хлор, кислород, азот. Закон применим и для заряженных частиц в газовой фазе (электронов, ионов), если их концентрация невелика, а воздействием магнитных и электрических полей можно пренебречь.



**1.1.5.** ***Атомные и молекулярные массы.*** Масса всех частиц вещества составляет массу вещества. В химии, как правило, под массой подразумевают массу покоя. Масса характеризует инерционные и гравитационные свойства вещества, которые для массы покоя равны друг другу. Различают относительные массы и просто массы (абсолютные). Для измерения относительной атомной массы введена атомная единица массы (а. е. м.):

$$1\text{а. е. м.} = m(^{12}_{6}\text{C})/12 = 1{,}6606 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}.$$

*Относительной атомной массой элемента* (сокращенно — атомной массой) *называют отношение средней массы атома при его природном изотопном составе к 1/12 массы атома изотопа углерода* $^{12}_{6}C$. Относительная атомная масса — величина безразмерная и обозначается символом $A_r$. Подстрочный индекс «r» происходит от лат. *relativus* — относительный. Относительные атомные массы кислорода и водорода равны $A_r(O)=15{,}9994$; $A_r(H)=1{,}00794$. Относительные атомные массы известных элементов приведены в таблице «Периодическая система элементов Д. И. Менделеева».

Аналогично *относительной молекулярной массой* (сокращенно — молекулярной массой) *вещества называют отношение средней массы вещества определенного формульного состава, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к 1/12 массы атома изотопа углерода* $^{12}_{6}C$. Безразмерная величина — относительная молекулярная масса — обозначается символом $M_r$. Поскольку масса любой молекулы равна сумме масс составляющих ее атомов, то относительная молекулярная масса равна сумме соответствующих относительных атомных масс. Например, молекулярная масса воды, молекула которой содержит два атома водорода и один атом кислорода, равна $M_r(H_2O) = 1{,}0079 \cdot 2 + 15{,}9994 = 18{,}0152$.

Масса атома или молекулы любого вещества равна произведению относительной массы на атомную единицу массы:

$$m\ (\text{атома}) = A_r \cdot 1(\text{а. е. м.}); \qquad m\ (\text{молекулы}) = M_r \cdot 1(\text{а. е. м.}).$$

**1.1.6.** ***Количество вещества.*** Любое вещество состоит из определенных структурных единиц. Например, поваренная соль, хлорид натрия, состоит из условных молекул кристаллического вещества NaCl, газ метан — из отдельных молекул $CH_4$. Такие структурные единицы принято называть формульными единицами и обозначать как ФЕ. Формульные единицы — это реально существующие частицы, представляющие собой электроны, атомы, молекулы, ионы, условные молекулы кристаллических веществ и полимеров и др. Для характеристики числа частиц вводится понятие количества вещества. *Количество вещества* B *— это физическая величина, указывающая на число формульных единиц вещества относительно постоянной Авогадро.* Обозначается количество вещества символом $n_B$ или $n(B)$:

$$n_B = N_{ФЕ}/N_A,$$

где $N_{ФЕ}$ — число частиц вещества B, $N_A$ — постоянная Авогадро, которую в практических расчетах принимают равной $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$. Постоянная Авогадро, в свою очередь, показывает число атомов, содержащихся в 12 г изотопа углерода $^{12}_{6}C$, или количество атомных единиц массы в 1 г вещества. Поэтому а. е. м.$= 1/N_A = 1/6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г. Количество вещества измеряют в молях. *Моль — это такое количество вещества, которое содержит столько ФЕ, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода* $^{12}_{6}C$. Кратко говоря, моль — количество вещества, содержащее число его формульных единиц, равное постоянной Авогадро. Применяя понятие «моль», необходимо в каждом конкретном случае точно указывать, какие именно структурные единицы

имеются в виду. Например, следует различать моль атомов Н, моль молекул $H_2$, моль ионов $H^+$, моль электронов $e^-$.

**1.1.7.** ***Молярная масса и молярный объем вещества.*** *Молярная масса — масса моля ФЕ вещества.* Она рассчитывается через массу и количество вещества по формуле:

$$M_B = m_B/n_B. \quad (1)$$

Молярную массу обычно выражают в г/моль. Поскольку в одном моле любого вещества содержится одинаковое число структурных единиц, то молярная масса вещества пропорциональна массе соответствующей структурной единицы, т. е. относительной молекулярной (или атомной) массе данного вещества:

$$M_B = K \cdot M_r,$$

где $K$ — коэффициент пропорциональности, равный 1 г/моль. В самом деле, для изотопа углерода $^{12}_{6}C$ $A_r = 12$, а молярная масса атомов (по определению понятия «моль») равна 12 г/моль. Следовательно, численные значения двух масс совпадают, а значит, $K = 1$. Отсюда следует, что ***молярная масса вещества, выраженная в граммах на моль, имеет то же численное значение, что и его относительная молекулярная*** (атомная) ***масса.*** Так, молярная масса атомарного водорода равна 1,008 г/моль, молекулярного водорода — 2,016 г/моль, молекулярного кислорода — 31,999 г/моль.

Согласно закону Авогадро одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. С другой стороны, 1 моль любого вещества содержит (по определению) одинаковое число частиц. Отсюда следует, что при определенных температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем. Нетрудно рассчитать, какой объем занимает один моль газа при нормальных условиях, т. е. при нормальном атмосферном давлении (101,325 кПа) и температуре 273 К. Например, экспериментально установлено, что масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г. Следовательно, объем, занимаемый при тех же условиях одним молем кислорода (32 г), составит 32 : 1,43 = 22,4 л. То же число получим, рассчитав объем одного моля водорода, диоксида углерода и т. д. ***Отношение объема, занимаемого веществом, к его количеству называется молярным объемом вещества.*** Как следует из изложенного, ***при нормальных условиях молярный объем любого газа равен 22,4 л/моль*** (точнее, $V_n = 22{,}414$ л/моль). Это утверждение справедливо для такого газа, когда другими видами взаимодействия его молекул между собой, кроме их упругого столкновения, можно пренебречь. Такие газы называются идеальными. Для неидеальных газов, называемых реальными, молярные объемы различны и несколько отличаются от точного значения. Однако в большинстве случаев различие сказывается лишь в четвертой и последующих значащих цифрах.

**1.1.8.** ***Определение молярных масс веществ, находящихся в газообразном состоянии.*** Для определения относительной молекулярной массы вещества обычно находят численно равную ей молярную массу вещества (в г/моль). Если вещество находится в газообразном состоянии, то его молярная масса может быть найдена с помощью закона Авогадро. По этому закону равные объемы газов, взятых при одинаковой температуре и одинаковом давлении, содержат равное число молекул. Отсюда следует, что массы двух газов, взятых в одинаковых объемах, должны относиться друг к другу, как их молекулярные массы или как численно равные их молярные массы:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2,$$



здесь $m_1$ и $m_2$ — массы, а $M_1$ и $M_2$ — молярные массы первого и второго газов.

Отношение массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объеме, при той же температуре и том же давлении, называется относительной плотностью первого газа по второму. Например, при нормальных условиях масса диоксида углерода в объеме 1 л равна 1,98 г, а масса водорода в том же объеме и при тех же условиях — 0,09 г, откуда плотность оксида углерода по водороду составит: 1,98 : 0,09 = 22.

Обозначим относительную плотность газа $m_1/m_2$ буквой $D$. Тогда

$$D = M_1/M_2,$$

откуда

$$M_1 = D \cdot M_2.$$

***Молярная масса газа равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молярную массу второго газа.***

Часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду, как самому легкому из всех газов. Поскольку молярная масса водорода с точностью до сотых равна 2 г/моль, то в этом случае уравнение для расчета молярных масс принимает вид

$$M_1 = 2 \cdot D.$$

Вычисляя, например, по этому уравнению молярную массу диоксида углерода, плотность которого по водороду, как указано выше, равна 22, находим

$$M_1 = 2 \cdot 22 = 44 \text{ г/моль}.$$

Нередко также молярную массу газа вычисляют, исходя из его плотности по воздуху. Хотя воздух представляет собой смесь нескольких газов, все же можно говорить *о средней молярной массе воздуха*, определенной из плотности воздуха по водороду. Найденная таким путем молярная масса воздуха равна 29 г/моль. Обозначив плотность исследуемого газа по воздуху через $D_{возд}$, получим следующее уравнение для вычисления молярных масс:

$$M_1 = 29 \cdot D_{возд}.$$

Молярную массу вещества (а следовательно, и его относительную молекулярную массу) можно определить и другим способом, используя понятие о молярном объеме вещества в газообразном состоянии. Для этого находят объем, занимаемый при нормальных условиях определенной массой данного вещества в газообразном состоянии, а затем вычисляют массу 22,4 л этого вещества при тех же условиях. Полученная величина и выражает молярную массу вещества.

**Пример.** 0,7924 г хлора при 0 °C и давлении 101,325 кПа занимают объем, равный 250 мл. Вычислить относительную молекулярную массу хлора. Находим массу хлора, содержащегося в объеме 22,4 л (22400 мл): $m = 22400 \cdot 0{,}7924/250 \approx 71$ г. Следовательно, молярная масса хлора равна 71 г/моль, а относительная молекулярная масса хлора равна 71.

Измерения объемов газов обычно проводят при условиях, отличных от нормальных. Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющим газовые законы Бойля—Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = p_0V_0/T_0.$$

Здесь $V$ — объем газа при давлении $p$ и температуре $T$; $V_0$ — объем газа при нормальном давлении $p_0$ (101,325 кПа) и температуре $T_0$ (273,15 К).

Молярные массы газов можно вычислить также, пользуясь уравнением состояния идеального газа — уравнением Клапейрона—Менделеева:

$$pV = m_BRT/M_B,$$

где $p$ — давление газа, Па; $V$ — его объем, м$^3$; $m_B$ — масса вещества, г; $M_B$ — его молярная масса, г/моль; $T$ — абсолютная температура, К; $R$ — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Если объем и давление газа выражены в других единицах измерения, то значение газовой постоянной в уравнении Клапейрона–Менделеева примет другое значение. Оно может быть рассчитано по формуле, вытекающей из объединенного закона газового состояния для моля вещества при нормальных условиях:

$$R = (p_0 \cdot V_0/T_0)_{\text{для одного моля газа}}.$$

**Пример.** Какое значение газовой постоянной следует взять для расчета параметров газа, взятого при давлении 10 атм в объеме 100 л? Находим значение газовой постоянной исходя из того, что нормальные условия — это такие условия, когда $p_0 \approx \approx 101{,}3$ кПа $\approx 760$ мм рт. ст. $\approx 1$ торр $\approx 100$ бар $\approx 1$ атм. Объем же, занимаемый 1 молем газа при нормальных условиях, равен $V_0 \approx 22{,}4$ л, температура $T_0 \approx 273$ К. Тогда $R = 1 \cdot 22{,}4/273 = 0{,}082$ атм · л/(моль·К).

Описанными способами можно определять молярные массы не только газов, но и всех веществ, переходящих при нагревании (без разложения) в газообразное состояние. Для этого навеску исследуемого вещества превращают в пар и измеряют его объем, температуру и давление. Последующие вычисления производят так же, как и при определении молярных масс газов. Молярные массы, определенные этими способами, не вполне точны, потому что рассмотренные газовые законы и уравнение Клапейрона–Менделеева строго справедливы лишь при очень малых давлениях. Более точно молярные массы вычисляют на основании данных анализа вещества.

**1.1.9.** ***Парциальное давление газа.*** При определении молекулярных масс газов очень часто приходится измерять объем газа, собранного над водой и потому насыщенного водяным паром. Определяя в этом случае давление газа, необходимо вводить поправку на парциальное давление водяного пара. При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим *парциальным давлением. Оно представляет собой то давление ($p_i$), которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объем, занимаемый смесью.*

Установленный Дальтоном закон парциальных давлений гласит:

*давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.*

Пусть над водой собрано 570 мл газа при температуре 20 °C и давлении 104,1 кПа. Это давление складывается из двух величин — парциального давления самого газа и давления насыщенного водяного пара. Последнее при каждой температуре имеет вполне определенную величину, в частности при 20 °C оно равно 2,34 кПа. Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно $104{,}1 - 2{,}34 = 101{,}76$ кПа. Приводя измеренный объем газа к нормальным условиям, следует подставить в уравнение не общее давление газовой смеси (104,1 кПа), а парциальное давление газа (101,76 кПа):

$$V_0 = \frac{p_i \cdot V \cdot T_0}{p_0 \cdot T} = \frac{101{,}76 \cdot 570 \cdot 273}{101{,}325 \cdot (273 + 20)} = 533 \text{ мл.}$$

Если не учитывать поправку на давление паров воды, то вместо найденного объема получим $V_0 = \frac{104{,}1 \cdot 570 \cdot 273}{101{,}325 \cdot (273+20)} = 546$ мл. Ошибка составит 13 мл, т. е. около 2,5%, что можно допустить только при ориентировочных расчетах.

Все рассмотренные *газовые законы*, — закон Дальтона, закон простых объемных отношений Гей-Люссака и закон Авогадро, — *приближенные законы*. Они



строго соблюдаются при очень малых давлениях, когда среднее расстояние между молекулами значительно больше их собственных размеров, и взаимодействие молекул друг с другом практически отсутствует. При обычных невысоких давлениях они соблюдаются приближенно, а при высоких давлениях наблюдаются большие отклонения от этих законов. Понижение температуры также увеличивает отклонения.

**1.1.10.** ***Эквивалент. Количество вещества эквивалентов. Закон эквивалентов.*** Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химии введено понятие эквивалента (слово «эквивалентный» в переводе означает «равноценный»). *Эквивалентом называют условные частицы вещества в целое число раз меньшие, чем соответствующие им формульные единицы.* В формульной единице вещества может содержаться 1, 2, 3, ..., в общем случае $z_B$, эквивалентов вещества. Число $z_B$ называют *эквивалентным числом* или *числом эквивалентности*. Эквивалентное число зависит от природы реагирующих веществ, типа и степени осуществления химической реакции. Поэтому различают эквивалентные числа элемента в составе соединения, отдельных групп, ионов и молекул. В обменных реакциях эквивалентное число вещества определяют по стехиометрии реакции.

**Пример.** Для реакции

$$K_2HPO_4 + KOH = K_3PO_4 + H_2O$$

на 1 ФЕ гидрофосфата калия требуется 1 ФЕ гидроксида калия, то $z(K_2HPO_4) = 1$; в реакции

$$K_2HPO_4 + 2HCl = H_3PO_4 + 2KCl$$

на 1 ФЕ гидрофосфата калия требуется уже 2 ФЕ хлороводорода, значит, $z(K_2HPO_4) = = 2$; а в реакции

$$K_2HPO_4 + 3LiBr = \downarrow Li_3PO_4 + 2KBr + HBr$$

$z(K_2HPO_4) = 3$, так как на 1 ФЕ гидрофосфата калия потребовалось 3 ФЕ бромида лития.

В общем случае для обменной реакции

$$\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$$

эквивалентное число рассчитывается по стехиометрии реакции:

$$z_A = \nu_b/\nu_a.$$

В окислительно-восстановительных реакциях значения эквивалентного числа окислителя и восстановителя определяют по числу электронов, которые принимает 1 ФЕ окислителя или принимает 1 ФЕ восстановителя.

Если известно количество вещества, то *количество вещества эквивалентов всегда в число эквивалентности раз больше (или равно) количества вещества:*

$$n_{эк}(B) = z_B \cdot n_B. \quad (2)$$

В практических расчетах наиболее часто пользуются молярной массой эквивалентов. *Молярной массой эквивалентов вещества* B *называется отношение массы вещества* B *к его количеству вещества эквивалентов*:

$$M_{эк}(B) = m_B/n_{эк}(B).$$

Учитывая при этом соотношения (1) и (2), получается другая формула:

$$M_{эк}(B) = M_B/z_B.$$

**Пример.** В соединениях HCl, $H_2S$, $NH_3$, $CH_4$ эквивалент хлора, серы, азота, углерода равен, соответственно, 1 моль, $1/2$ моля, $1/3$ моля, $1/4$ моля. Это следует из того,

что атомы перечисленных элементов в соединениях присоединили от одного до четырех атомов водорода, эквивалент которого равен 1 молю. В приведенных соединениях молярные массы эквивалентов хлора, серы, азота, углерода, соответственно, равны 34,45 г/моль, $^{32}/_{2} = 16$ г/моль, $^{14}/_{3} = 4{,}67$ г/моль, $^{12}/_{4} = 3$ г/моль.

Молярную массу эквивалентов вещества можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, молярная масса эквивалентов которого известна.

**Пример.** При соединении 1,50 г натрия с избытком хлора образовалось 3,81 г хлорида натрия. Найти молярную массу эквивалентов натрия, если известно, что молярная масса эквивалентов хлора равна 35,45 г/моль. Из данных задачи следует, что в хлориде натрия на 1,50 г натрия приходится 3,81 − 1,50 = 2,31 г хлора. Следовательно,

1,50 г натрия эквивалентны 2,31 г хлора

$\mathrm{M_{эк}(Na)}$ г/моль натрия эквивалентны 35,45 г/моль хлора

Отсюда:

$$\mathrm{M_{эк}(Na)} = 1{,}50 \cdot 35{,}45/2{,}31 = 23{,}0 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса атомов натрия (численно совпадающая с относительной атомной массой натрия) равна 23,0 г/моль. Следовательно, молярная масса и молярная масса эквивалентов натрия совпадают, откуда эквивалент натрия равен 1 моль.

Многие элементы образуют несколько соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент элемента и его молярная масса эквивалентов могут иметь различные значения, смотря по тому, из состава какого соединения они были вычислены. Но во всех таких случаях различные эквиваленты (или молярные массы эквивалентов) одного и того же элемента относятся друг к другу, как небольшие целые числа. Например, молярные массы эквивалентов углерода, вычисленные исходя из состава диоксида и оксида углерода, равны соответственно 3 г/моль и 6 г/моль; отношение этих величин равно 1 : 2. В подавляющем большинстве соединений молярная масса эквивалентов водорода равна 1, а кислорода — 8 г/моль.

Наряду с понятием молярной массы эквивалентов вещества иногда удобно пользоваться понятием объема эквивалентов газообразного вещества B. Данный объем рассчитывается как молярный объем данного газа, деленный на число эквивалентности вещества:

$$V_{эк}(\mathrm{B}) = V_n/z_{\mathrm{B}}.$$

Например, при нормальных условиях объем эквивалентов водорода равен 11,2 л/моль, кислорода — 5,6 л/моль.

Понятие об эквивалентах, молярных массах эквивалентов и объемах эквивалентов газообразного вещества распространяется также на сложные вещества. Эквивалентом сложного вещества является такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого другого вещества. Такой расчет возможен благодаря **закону эквивалентов**:

> *вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам*

(В. Рихтер, 1793 г.):

$$n_{эк}(\mathrm{A}) = n_{эк}(\mathrm{B}).$$

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов: *массы* (объемы) *реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов* (объемам эквивалентов):

$$m_{\mathrm{A}}/m_{\mathrm{B}} = \mathrm{M_{эк}(A)/M_{эк}(B)}$$

или

$$V_{\mathrm{A}}/V_{\mathrm{B}} = V_{эк}(\mathrm{A})/V_{эк}(\mathrm{B}) \quad \text{и} \quad m_{\mathrm{A}}/V_{\mathrm{B}} = \mathrm{M_{эк}(A)}/V_{эк}(\mathrm{B}).$$



Раздел химии, рассматривающий количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые, объемные) между реагирующими веществами, называется *стехиометрией*. В соответствии с этим, расчеты количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в химических реакциях называются стехиометрическими расчетами. В основе их лежат законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, а также газовые законы — объемных отношений и Авогадро. Перечисленные законы принято считать основными законами стехиометрии.

## 1.2. Другие понятия атомно-молекулярного учения

К настоящему времени определены атомные массы всех открытых элементов, дана классификация различных веществ. Развитие атомно-молекулярного учения привело к возникновению и широкому использованию в химии других важных понятий. К ним относятся валентность, степень окисления, координационное число, электроотрицательность и др. Современное понимание их в значительной мере основывается на результатах развития теории строения атомов и молекул. Поэтому эти и другие понятия атомно-молекулярного учения будут даны после изложения соответствующих тем.

## 1.3. Химическая символика

Современные символы химических элементов были введены в 1813 г. Берцелиусом. Элементы обозначаются начальными буквами их латинских названий. Например, кислород (Oxygenium) обозначается буквой O, сера (Sulfur) — буквой S, водород (Hydrogenium) — буквой H. В тех случаях, когда названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется еще одна из последующих. Так, углерод (Carboneum), имеет символ C, кальций (Calcium) — Ca, медь (Cuprum) — Cu и т. д. *Символы и русские* названия всех известных к настоящему времени элементов приведены в таблице периодической системы элементов.

*Корни латинских названий* некоторых элементов существенно отличаются от корней русских названий. Однако для составления названий соединений используются именно латинские корни. Поэтому для ряда элементов их следует запомнить:

| Порядковый номер в таблице периодической системы | Символ | Русское название | Латинский корень |
|---|---|---|---|
| 1 | H | водород | гидр |
| 6 | C | углерод | карб |
| 7 | N | азот | нитр |
| 8 | O | кислород | окс |
| 14 | Si | кремний | силиц |
| 16 | S | сера | сульф, тио |
| 25 | Mn | марганец | манган |
| 26 | Fe | железо | ферр |
| 28 | Ni | никель | никкол |
| 29 | Cu | медь | купр |
| 33 | As | мышьяк | арс |
| 47 | Ag | серебро | аргент |
| 50 | Sn | олово | станн |

| Порядковый номер в таблице периодической системы | Символ | Русское название | Латинский корень |
|---|---|---|---|
| 51 | Sb | сурьма | стиб |
| 79 | Au | золото | аур |
| 80 | Hg | ртуть | меркур |
| 82 | Pb | свинец | плюмб |

В химической литературе широко используются и *групповые названия элементов*:

| Название группы элементов | Элементы группы |
|---|---|
| Благородные газы | He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn |
| Галогены | F, Cl, Br, I |
| Халькогены | O, S, Se, Te, Po |
| Щелочные элементы | Li, Na, K, Rb, Cs, Fr |
| Щелочноземельные элементы | Ca, Sr, Ba, Ra |
| Лантаноиды | элементы с порядковыми номерами 57—71 (от La до Lu включительно) |
| Актиноиды | элементы с порядковыми номерами 89—103 (от Ac до Lr включительно) |

Химические символы — не только сокращенные названия элементов: они выражают и определенные их количества (или массы), т. е. каждый символ обозначает или один атом элемента, или один моль его атомов, или массу элемента, равную (или пропорциональную) молярной массе этого элемента. Например, C означает или один атом углерода, или один моль атомов углерода, или 12 единиц массы (обычно 12 г) углерода.

Формулы веществ также указывают не только состав вещества, но и его количество и массу. Каждая формула изображает или одну молекулу вещества, или один моль вещества, или массу вещества, равную (или пропорциональную) его молярной массе. Например, $H_2O$ обозначает или одну молекулу воды, или один моль воды, или 18 единиц массы (обычно 18 г) воды.

Простые вещества также обозначаются формулами, показывающими, из скольких атомов состоит его молекула. Например, формула водорода $H_2$. Если атомный состав молекулы простого вещества точно не известен или вещество состоит из молекул, содержащих различное число атомов, а также, если оно имеет не молекулярное, а атомное или металлическое строение, простое вещество обозначают символом элемента. Например, простое вещество фосфор обозначают формулой P, поскольку в зависимости от условий фосфор может состоять из молекул с различным числом атомов или иметь полимерное строение.

Формулу вещества устанавливают на основании результатов его анализа. Например, согласно данным анализа, глюкоза содержит 40,00% (масс.) углерода, 6,72% (масс.) водорода и 53,28% (масс.) кислорода. Следовательно, массы углерода, водорода и кислорода относятся друг к другу как $40,00 : 6,72 : 53,28$. Обозначим искомую формулу глюкозы $C_xH_yO_z$, где $x$, $y$ и $z$ — числа атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле. Массы атомов этих элементов соответственно равны 12,01, 1,01 и 16,00 а. е. м. Поэтому в составе молекулы глюкозы находится $12{,}01x$ а. е. м. углерода, $1{,}01y$ а. е. м. водорода и $16{,}00z$ а. е. м. кислорода. Отношение этих масс равно $12{,}01x : 1{,}01y : 16{,}00z$. Но это отношение мы уже нашли, исходя из данных анализа глюкозы. Следовательно,

$$12{,}01x : 1{,}01y : 16{,}00z = 40{,}00 : 6{,}72 : 53{,}28\,.$$



Согласно свойствам пропорции:

$$x : y : z = (40{,}00/12{,}01) : (6{,}72/1{,}01) : (53{,}28/16{,}00)$$

или $x : y : z = 3{,}33 : 6{,}65 : 3{,}33 = 1 : 2 : 1$. Следовательно, в молекуле глюкозы на один атом углерода приходится два атома водорода и один атом кислорода. Этому условию удовлетворяют формулы $CH_2O$; $C_2H_4O_2$; $C_3H_6O_3$ и т. д. Первая из этих формул — $CH_2O$ — называется простейшей или эмпирической формулой; ей отвечает молекулярная масса 30,02. Для того чтобы узнать истинную или молекулярную формулу, необходимо знать молекулярную массу данного вещества. Глюкоза при нагревании разрушается, не переходя в газ. Но ее молекулярную массу можно определить методами, описанными в главе 7, она равна 180. Из сопоставления этой молекулярной массы с молекулярной массой, отвечающей простейшей формуле, ясно, что глюкозе отвечает формула $C_6H_{12}O_6$.

## 1.4. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ

Все вещества делятся на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы.

*Металлы* отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.

*Неметаллы* не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на *органические*, *неорганические* и *элементоорганические* (см. введение)[1]. Неорганическая химия охватывает химию всех элементов периодической системы. Свойства органических соединений существенно отличаются от свойств неорганических, а элементоорганические соединения, с учетом их специфики, занимают промежуточное положение. С классификацией органических и элементоорганических соединений удобнее познакомиться при изучении соответствующих разделов химии, посвященных этим соединениям.

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, или бинарные, соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.), либо по химическим свойствам, т. е. по функциям (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, — по их функциональным признакам.

К важнейшим бинарным соединениям относятся любые соединения только двух различных элементов. Например, бинарными соединениями азота и кислорода являются: $N_2O$, $NO$, $N_2O_3$, $NO_2$, $N_2O_5$; бинарные соединения меди и серы: $Cu_2S$, $CuS$, $CuS_2$. В формулах бинарных соединений металлы всегда предшествуют неметаллам: $SnCl_2$, $Al_3N$. Если бинарное соединение образовано двумя неметаллами, то на первом месте ставится символ того элемента, который располагается левее в следующей последовательности:

B, Si, C, As, P, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, N, O, F.

Например $CBr_4$, $H_2O$, $SF_6$. Если бинарное соединение состоит из двух металлов, то первым указывается металл, располагающийся в большом периоде раньше (от начала периода). Если оба металла находятся в одной группе, то

[1] Простейшие соединения углерода ($CO$, $CO_2$, $H_2CO_3$ и карбонаты, $HCN$ и цианиды, карбиды и некоторые другие) обычно рассматриваются в курсе неорганической химии.

первым указывается элемент с бóльшим порядковым номером. Например CuZn, $AuCu_3$.

Бинарные соединения подразделяются на классы в зависимости от типа неметалла (табл. 1.2), а остальные бинарные соединения относят к соединениям между металлами — *интерметаллидам*.

*Таблица 1.2. Классы бинарных соединений от типа неметалла*

| Класс | Неметалл | Пример формулы соединения | Название |
|---|---|---|---|
| Галогениды | F, Cl, Br, I | NaCl | хлорид натрия |
| Оксиды | O | FeO | оксид железа (II) |
| Халькогениды | S, Se, Te | ZnS | сульфид цинка |
| Пниктогениды | N, P, As | $Li_3N$ | нитрид лития |
| Гидриды | H | $CaH_2$ | гидрид кальция |
| Карбиды | C | SiC | карбид кремния |
| Силициды | Si | FeSi | силицид железа |
| Бориды | B | $Mg_3B_2$ | борид магния |

Их названия образуются из латинского корня названия неметалла с окончанием «ид» и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже (табл. 1.2). Если менее электроотрицательный элемент может находиться в разных окислительных состояниях, то после его названия в скобках указывают римскими цифрами его степень окисления. Так, $Cu_2O$ — оксид меди (I), CuO — оксид меди (II), CO — оксид углерода (II), $CO_2$ — оксид углерода (IV), $SF_6$ — фторид серы (VI). Можно также вместо степени окисления указывать с помощью греческих числительных приставок (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.) стехиометрический состав соединения: CO — монооксид углерода (приставку «моно» часто опускают), $CO_2$ — диоксид углерода, $SF_6$ — гексафторид серы, $Fe_3O_4$ — тетраоксид трижелеза. Для отдельных бинарных соединений сохраняют традиционные названия: $H_2O$ — вода, $NH_3$ — аммиак, $PH_3$ — фосфин.

Из бинарных соединений наиболее известны оксиды. По функциональным признакам оксиды подразделяются на *солеобразующие* и *несолеобразующие* (безразличные). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

*Основными* называются оксиды, взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, основные оксиды образуют основания. Например, оксид кальция CaO реагирует с водой, образуя гидроксид кальция $Ca(OH)_2$:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 .$$

Оксид магния MgO — тоже основной оксид. Он малорастворим в воде, но ему соответствует основание — гидроксид магния $Mg(OH)_2$, который можно получить из MgO косвенным путем.

*Кислотными* называются оксиды, взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, кислотные оксиды образуют кислоты. Так, триоксид серы $SO_3$ взаимодействует с водой, образуя серную кислоту $H_2SO_4$:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 .$$

Диоксид кремния $SiO_2$ — тоже кислотный оксид. Хотя он не взаимодействует с водой, ему соответствует кремниевая кислота $H_2SiO_3$, которую можно получить из $SiO_2$ косвенным путем.



Один из способов получения кислотных оксидов — отнятие воды от соответствующих кислот. Поэтому кислотные оксиды иногда называют *ангидридами кислот*.

*Амфотерными* называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К таким оксидам относятся, например, $Al_2O_3$, ZnO, $PbO_2$, $Cr_2O_3$.

*Несолеобразующие* оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованием солей. К ним относятся $N_2O$, NO и некоторые другие оксиды.

Существуют вещества — соединения элементов с кислородом, которые, относясь по составу к классу оксидов, по строению и свойствам относятся к классу солей. К таким веществам принадлежат, в частности, пероксиды металлов, например, пероксид бария $BaO_2$. По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты — пероксида (перекиси) водорода $H_2O_2$. К солеобразным соединениям относятся и такие вещества, как $Pb_2O_3$ и $Pb_3O_4$.

Среди многоэлементных соединений важную группу составляют *гидроксиды* — вещества, содержащие гидроксогруппы OH. Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований — NaOH, $Ba(OH)_2$ и т. п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот — $HNO_3$, $H_3PO_4$ и другие; существуют и амфотерные гидроксиды, способные в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства — $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и т. п. Кислотные гидроксиды называются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных гидроксидов составляются из слова «гидроксид» и русского названия элемента в родительном падеже с указанием, если необходимо, степени окисления элемента (римскими цифрами в скобках). Например, LiOH — гидроксид лития, $Fe(OH)_2$ — гидроксид железа (II). Растворимые основные гидроксиды называются щелочами; важнейшие щелочи — гидроксид натрия NaOH, гидроксид калия KOH, гидроксид кальция $Ca(OH)_2$.

К важнейшим классам неорганических соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся кислоты, основания и соли.

*Кислотами* с позиций теории электролитической диссоциации называются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода. С точки зрения протонной теории кислот и оснований к кислотам относятся вещества, способные отдавать ион водорода, т. е. быть донорами протонов. Наиболее характерное химическое свойство кислот — их способность реагировать с основаниями (а также с основными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$2HNO_3 + FeO = Fe(NO_3)_2 + H_2O;$$

$$2HCl + ZnO = ZnCl_2 + H_2O.$$

Кислоты классифицируют по их силе, по основности и по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты. По силе кислоты делятся на сильные и слабые. Важнейшие сильные кислоты — азотная $HNO_3$, серная $H_2SO_4$ и соляная HCl. По наличию кислорода различают кислородсодержащие кислоты ($HNO_3$, $H_3PO_4$ и т. п.) и бескислородные кислоты (HCl, $H_2S$, HCN и т. п.).

По основности, т. е. по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли, кислоты подразделяют на одноосновные (например, HCl, $HNO_3$), двухосновные ($H_2S$, $H_2SO_4$), трехосновные ($H_3PO_4$) и т. д.

Названия бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например

CN — циан) суффикс «о» и окончание «водород»: HCl — хлороводород, $H_2Se$ — селеноводород, HCN — циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисления, оканчивается на «ная» или «овая», например, $H_2SO_4$ — серная кислота, $HClO_4$ — хлорная кислота, $H_3AsO_4$ — мышьяковая кислота. С понижением степени окисления кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: «оватая» ($HClO_3$ — хлорноватая кислота), «истая» ($HClO_2$ — хлористая кислота), «оватистая» (HOCl — хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окисления, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисления элемента, получает окончание «истая» ($HNO_3$ — азотная кислота, $HNO_2$ — азотистая кислота).

Одному и тому же кислотному оксиду (например, $P_2O_5$) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, $HPO_3$ и $H_3PO_4$). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка «мета», а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода — приставка «орто» ($HPO_3$ — метафосфорная кислота, $H_3PO_4$ — ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей греческой числительной приставкой, например, $H_4P_2O_7$ — дифосфорная кислота, $H_2B_4O_7$ — тетраборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов —O—O—. Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются пероксокислотами (старое название — надкислоты). Названия подобных кислот снабжаются приставкой «пероксо» и, если необходимо, греческой числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например, $H_2SO_5$ — пероксосерная кислота, $H_2S_2O_8$ — пероксодисерная кислота.

*Основаниями* с позиций теории электролитической диссоциации являются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов, т. е. основные гидроксиды.

Наиболее характерное химическое свойство оснований — их способность взаимодействовать с кислотами (а также с кислотными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O;$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O;$$
$$2NaOH + ZnO = Na_2ZnO_2 + H_2O.$$

С позиций протонной теории кислот и оснований к основаниям относятся вещества, способные присоединять ионы водорода, т. е. быть акцепторами протонов. С этой точки зрения к основаниям относится, например, аммиак, который, присоединяя протон, образует аммоний-ион $NH_4^+$. Подобно основным гидроксидам аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли, например:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

В зависимости от числа протонов, которые может присоединить основание, различают однокислотные основания (LiOH, KOH, $NH_3$ и т. п.), дикислотные [$Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_2$] и т. д. По силе основания делятся на сильные и слабые; к сильным основаниям относятся все щелочи.

К *солям* относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать



как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов $NH_4$) или как продукты замещения гидроксогрупп в основном гидроксиде кислотными остатками. При полном замещении получаются *средние* (или *нормальные*) соли. При неполном замещении водорода кислоты получаются *кислые* соли, при неполном замещении гидроксогрупп основания — *основные* соли. Ясно, что кислые соли могут быть образованы только кислотами, основность которых равна двум или больше, а основные соли — гидроксидами, содержащими не менее двух гидроксогрупп. Примеры образования солей:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O,$$

$CaSO_4$ (сульфат кальция) — нормальная соль;

$$KOH + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O,$$

$KHSO_4$ (гидросульфат калия) — кислая соль;

$$Mg(OH)_2 + HCl = Mg(OH)Cl + H_2O,$$

Mg(OH)Cl (хлорид гидроксомагния) — основная соль.

Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются двойными солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами, — смешанными солями. Примером двойной соли может служить сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. К смешанным солям относится, например, хлорид-гипохлорит кальция CaCl(OCl) (или $CaOCl_2$) — кальциевая соль соляной (HCl) и хлорноватистой (HOCl) кислот.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона состоит из корня латинского наименования кислотообразующего элемента, окончания и, если необходимо, приставки (см. ниже). Для названия катиона используется русское наименование соответствующего металла или группы атомов; при этом, если необходимо, указывают (в скобках римскими цифрами) степень окисления металла.

Анионы бескислородных кислот называются по общему для бинарных соединений правилу, т. е. получают окончание «ид». Так, $NH_4F$ — фторид аммония, SnS — сульфид олова(II), NaCN — цианид натрия. Окончания названий кислородсодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Для высшей его степени окисления («...ная» или «...овая» кислота) применяется окончание «ат»; например, соли азотной кислоты $HNO_3$ называются нитратами, серной кислоты $H_2SO_4$ — сульфатами, хромовой кислоты $H_2CrO_4$ — хроматами. Для более низкой степени окисления («...истая» кислота) применяется окончание «ит», так, соли азотистой кислоты $HNO_3$ называются нитритами, сернистой кислоты $H_2SO_3$ — сульфитами. Если элемент образует кислоту, находясь в еще более низкой степени окисления («...оватистая» кислота), то название аниона этой кислоты получает приставку «гипо» и окончание «ит»; например, соли хлорноватистой кислоты HOCl называются гипохлоритами.

К названиям анионов кислот, содержащих несколько атомов кислотообразующего элемента, добавляются греческие числительные приставки, указывающие число этих атомов. Так, соли дисерной кислоты $H_2S_2O_7$ называются дисульфатами, тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$ — тетраборатами.

Названия анионов пероксокислот образуют с помощью приставки «пероксо»; соли пероксосерной кислоты $H_2SO_5$ — пероксосульфаты, соли пероксодисерной кислоты $H_2S_2O_8$ — пероксодисульфаты и т. д.

Названия кислых и основных солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей. При этом название аниона кислой соли снабжают приставкой «гидро», указывающей на наличие незамещенных атомов водорода; если таких атомов два или больше, то их число указывают греческими числительными приставками. Так, $Na_2HPO_4$ — гидроортофосфат натрия, $NaH_2PO_4$ — дигидроортофосфат натрия. Аналогично катион основной соли получает приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например, $Al(OH)Cl_2$ — хлорид гидроксоалюминия, $Al(OH)_2Cl$ — хлорид дигидроксоалюминия.

По исторически сложившейся традиции для солей хлорной ($HClO_4$), йодной ($HIO_4$) и марганцовой ($HMnO_4$) кислот применяют названия, отличающиеся от систематических: их называют соответственно перхлоратами, перйодатами и пермаганатами. Поэтому отличаются от систематических и общеупотребительные названия солей хлорноватой ($HClO_3$), йодноватой ($HIO_3$) и марганцовистой ($H_2MnO_4$) кислот (соответственно — хлораты, йодаты и манганаты).

В табл. 1.3 приведены названия солей важнейших кислот.

*Таблица 1.3. Важнейшие кислоты и их соли*

| Кислота | | Названия соответствующих нормальных солей |
|---|---|---|
| Название | Формула | |
| Азотная | $HNO_3$ | Нитраты |
| Азотистая | $HNO_2$ | Нитриты |
| Борная (ортоборная) | $H_3BO_3$ | Бораты (ортобораты) |
| Бромоводород | $HBr$ | Бромиды |
| Йодоводород | $HI$ | Йодиды |
| Кремниевая | $H_2SiO_3$ | Силикаты |
| Марганцовая | $HMnO_4$ | Перманганаты |
| Метафосфорная | $HPO_3$ | Метафосфаты |
| Мышьяковая | $H_3AsO_4$ | Арсенаты |
| Мышьяковистая | $H_3AsO_3$ | Арсениты |
| Ортофосфорная | $H_3PO_4$ | Ортофосфаты (фосфаты) |
| Дифосфорная (пирофосфорная) | $H_4P_2O_7$ | Дифосфаты (пирофосфаты) |
| Дихромовая | $H_2Cr_2O_7$ | Дихроматы |
| Серная | $H_2SO_4$ | Сульфаты |
| Сернистая | $H_2SO_3$ | Сульфиты |
| Угольная | $H_2CO_3$ | Карбонаты |
| Фосфористая | $H_3PO_3$ | Фосфиты |
| Фтороводород (плавиковая кислота) | $HF$ | Фториды |
| Хлороводород (соляная кислота) | $HCl$ | Хлориды |
| Хлорная | $HClO_4$ | Перхлораты |
| Хлорноватая | $HClO_3$ | Хлораты |
| Хлорноватистая | $HClO$ | Гипохлориты |
| Хромовая | $H_2CrO_4$ | Хроматы |
| Циановодород (синильная кислота) | $HCN$ | Цианиды |

## 1.5. Химические расчеты

Важнейшим практическим следствием атомно-молекулярного учения явилась возможность проведения химических расчетов. Эти расчеты основаны на том, что состав индивидуальных веществ можно выразить химическими формулами, а взаимодействие между веществами происходит согласно химическим уравнениям.



*Расчеты по формулам.* Химическая формула может дать много сведений о веществе. Прежде всего она показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента имеется в его молекуле. Затем она позволяет рассчитать ряд величин, характеризующих данное вещество. Укажем важнейшие из этих расчетов.

*Молярную массу молекул вещества* вычисляют по формуле как сумму молярных масс атомов, входящих в состав молекулы вещества.

*Молярную массу эквивалентов вещества* вычисляют, исходя из его молярной массы. Молярная масса эквивалентов кислоты равна ее молярной массе, деленной на основность кислоты. Молярная масса эквивалентов основания равна его молярной массе, деленной на валентность металла, образующего основание. Молярная масса эквивалентов соли равна ее молярной массе, деленной на произведение валентности металла на число его атомов в молекуле.

**Примеры.**
$HNO_3$. Молярная масса 63 г/моль. Молярная масса эквивалентов 63 : 1 = 63 г/моль.
$H_2SO_4$. Молярная масса 98 г/моль. Молярная масса эквивалентов 98 : 2 = 49 г/моль.
$Ca(OH)_2$. Молярная масса 74 г/моль. Молярная масса эквивалентов 74 : 2 = 37 г/моль.
$Al_2(SO_4)_3$. Молярная масса 342 г/моль. Молярная масса эквивалентов 342 : (2 · 3) = = 57 г/моль.

Подобно молярной массе эквивалентов элемента, молярная масса эквивалентов сложного вещества может иметь несколько значений, если вещество способно вступать в реакции различного типа. Так, кислая соль $NaHSO_4$ может взаимодействовать с гидроксидом натрия или с гидроксидом бария:

$$NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O,$$
$$NaHSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + NaOH + H_2O.$$

Одно и то же количество соли реагирует в первом случае с одним молем основания, образованного одновалентным металлом (т. е. с одним эквивалентом основания), а во втором — с одним молем основания, образованного двухвалентным металлом (т. е. с двумя эквивалентами основания). Поэтому в первом случае молярная масса эквивалентов $NaHSO_4$ равна молярной массе соли (120 г/моль), а во втором — молярной массе, деленной на два (60 г/моль).

*Массовые доли элементов в сложном веществе.* Обычно элементный состав вещества выражают в массовых долях, выраженных процентах. Вычислим, например, содержание магния в карбонате магния $MgCO_3$. Для этого подсчитаем молярную массу этого соединения. Она равна $24{,}3+12+3\cdot16 = 84{,}3$ г/моль. Приняв эту величину за 100%, найдем содержание магния: $x = 24{,}3\cdot100/84{,}3 = 28{,}8\%$ (масс.).

*Масса 1 л газа при 0 °C и давлении 101,325 кПа.* Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Следовательно, масса 1 л газа при тех же условиях равна молярной массе этого газа, деленной на 22,4.

*Объем, занимаемый данной массой газа.* Если газ находится при 0 °C и нормальном атмосферном давлении, то расчет можно произвести, исходя из молярного объема газа (22,4 л/моль). Если же газ находится при иных давлении и температуре, то вычисление объема производят по уравнению Клапейрона—Менделеева

$$pV = m_B RT/M_B\,.$$

По этому же уравнению нетрудно производить обратный расчет — вычислять массу данного объема газа.

*Расчеты по уравнениям.* Согласно атомно-молекулярному учению химическая реакция состоит в том, что частицы исходных веществ превращаются в частицы продуктов реакции. Зная состав частиц исходных веществ и продуктов реакции, можно выразить любую реакцию *химическим уравнением.* Написав уравнение реакции, уравнивают числа атомов в левой и правой его частях. При этом изменять формулы веществ нельзя. Уравнение достигается только правильным подбором коэффициентов, стоящих перед формулами исходных веществ и продуктов реакции.

Иногда вместо полного уравнения реакции дается только ее схема, указывающая, какие вещества вступают в реакцию и какие получаются в результате реакции. В таких случаях обычно заменяют знак равенства стрелкой: $\longrightarrow$, например, схема реакции горения сероводорода имеет следующий вид:

$$H_2S + O_2 \longrightarrow H_2O + SO_2\,.$$

Химические уравнения используют для выполнения различных расчетов, связанных с реакциями. Напомним, что каждая формула в уравнении химической реакции изображает один моль соответствующего вещества. Поэтому, зная молярные массы веществ — участников реакции и коэффициенты в уравнении, можно найти количественные соотношения между веществами, вступающими в реакцию и образующимися в результате ее протекания. Например, уравнение

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

показывает, что два моля гидроксида натрия вступают во взаимодействие с одним молем серной кислоты и при этом образуется один моль сульфата натрия и два моля воды. Молярные массы участвующих в этой реакции веществ равны: $M_{NaOH} = 40$ г/моль; $M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль; $M_{Na_2SO_4} = 142$ г/моль; $M_{H_2O} = 18$ г/моль. Поэтому уравнение рассматриваемой реакции можно прочесть так: 80 г гидроксида натрия взаимодействуют с 98 г серной кислоты с образованием 142 г сульфата натрия и 36 г воды.

Если в реакции принимают участие вещества, находящиеся в газообразном состоянии, то уравнение реакции указывает также и на соотношения между объемами этих газов.

**Пример.** Сколько литров кислорода, взятого при нормальных условиях, израсходуется для сжигания одного грамма этилового спирта $C_2H_5OH$?

Молекулярная масса этилового спирта равна $12 \cdot 2 + 1 \cdot 5 + 16 + 1 = 46$. Следовательно, молярная масса этилового спирта равна 46 г/моль. Согласно уравнению реакции горения спирта

$$C_2H_5OH + 3\,O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

при сжигании одного моля спирта расходуется три моля кислорода. Иначе говоря, при сжигании 46 г спирта расходуется $22{,}4 \cdot 3 = 67{,}2$ л кислорода. Следовательно, для сжигания одного грамма этилового спирта потребуется $67{,}2 \cdot {}^1/_{46} = 1{,}46$ л кислорода, взятого при нормальных условиях.

# Глава 2

# СТРОЕНИЕ АТОМА

Теория строения атома и теория природы химической связи позволяют понять и описать взаимоотношения атомов и молекул в составе вещества. Эти теории вместе с периодической системой Д. И. Менделеева лежат в основе современной химии.

## 2.1. Краткая история развития представлений о строении атома

Понятие «атом»[1] возникло и оформилось как система представлений об устройстве окружающего мира в воззрениях древнегреческих философов в 500—200 гг. до н. э. *Левкипп* утверждал, что мир состоит из мельчайших частиц и пустоты. *Демокрит* назвал эти частицы атомами (неделимыми) и считал, что они вечно существуют и способны двигаться. Размеры атомов полагались настолько малыми, что не могли быть измерены. Форма, внешнее различие атомов, как считалось, придают определенные свойства телам. Например, атомы воды — гладкие, они способны перекатываться, и поэтому жидкости свойственна текучесть; атомы железа имеют зубчики, которыми они зацепляются друг за друга, что придает железу свойства твердого тела. Способность атомов самостоятельно взаимодействовать друг с другом была предположена *Эпикуром.*

Затем в течение почти 20 столетий учение об атомном строении окружающего мира не получило развития и было предано забвению.

В начале XIX в. *Дж. Дальтон*, опираясь на открытые к тому времени законы химии — кратных отношений, эквивалентов, постоянства состава, возродил атомистическую теорию. Главное отличие новых положений теории от представлений древнегреческих философов заключалось в том, что они опирались на строгие экспериментальные данные о строении вещества. Дальтон установил, что атомы одного и того же химического элемента имеют одинаковые свойства, а разным элементам соответствуют разные атомы. Была введена важнейшая характеристика атома — атомная масса, относительные значения которой были установлены для ряда элементов. Однако атом по-прежнему считался неделимой частицей.

В конце XIX и начале XX вв. появились *экспериментальные доказательства сложной структуры атома: фотоэффект* — явление, когда при освещении металлов с их поверхности испускаются носители электрического заряда (см. разд. 2.2.3); *катодные лучи* — поток отрицательно заряженных частиц — электронов в вакуумированной трубке, содержащей катод и анод; *рентгеновские лучи* — электромагнитное излучение, подобное видимому свету, но с гораздо более высокой частотой, испускаемое веществами при сильном воздействии на них катодных лучей; *радиоактивность* — явление самопроизвольного превращения одного химического элемента в другой, сопровождающееся испусканием электронов, положительно заряженных частиц, других элементарных частиц и рентгеновского излучения. Таким образом было установлено, что атомы состоят

[1] Атом — от греч. *átomos* — неделимый.

из отрицательно и положительно заряженных частиц, сильно взаимодействующих между собой. Возник вопрос, как же устроен атом?

## 2.2. Модели строения атома

Одна из первых моделей строения атома была предложена *Дж. Томсоном* в 1903 г. Атом представлялся как «море положительного электричества» с колеблющимися в нем электронами. Суммарный отрицательный заряд электронов электронейтрального атома приравнивался его суммарному положительному заряду.

**2.2.1.** ***Планетарная модель.*** Для проверки гипотезы Томсона и более точного определения строения атома *Э. Резерфорд* провел серию опытов по рассеянию $\alpha$-частиц тонкими металлическими пластинками — фольгой. Схема такого опыта изображена на рис. 2.1.

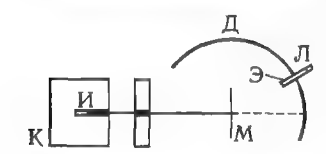



**Рис. 2.1. Схема опыта Резерфорда:** К — свинцовая капсула с просверленным отверстием; И — источник $\alpha$-частиц; М — тонкая металлическая пластинка — фольга; Э — экран; Л — лупа; Д — дуга.

Источник $\alpha$-излучения помещали в свинцовый кубик с просверленным в нем каналом, так что удавалось получить поток $\alpha$-частиц, летящих в определенном направлении. Альфа-частицы являются двукратно ионизированными атомами гелия ($He^{2+}$). Они имеют положительный заряд +2 и массу, почти в 7350 раз превышающую массу электрона. Попадая на экран, покрытый сульфидом цинка, $\alpha$-частицы вызывали его свечение, причем в лупу можно было увидеть и подсчитать отдельные вспышки, возникающие на экране при попадании на него каждой $\alpha$-частицы. Между источником излучения и экраном помещали фольгу. По вспышкам на экране можно было судить о рассеянии $\alpha$-частиц, т. е. об их отклонении от первоначального направления при прохождении через слой металла.

Оказалось, что большинство $\alpha$-частиц проходит через фольгу, не изменяя своего направления, хотя толщина фольги соответствовала сотням тысяч атомных диаметров. Но некоторая доля $\alpha$-частиц все же отклонялась на небольшие углы, а изредка $\alpha$-частицы резко изменяли направление своего движения и даже (примерно 1 из 100000) отбрасывались назад, как бы натолкнувшись на массивное препятствие. Случаи такого резкого отклонения $\alpha$-частиц можно было наблюдать, перемещая экран с лупой по дуге (см. рис. 2.1).

Из результатов этих опытов следовало, что подавляющая часть пространства, занимаемого атомом металла, не содержит тяжелых частиц — там могут размещаться только электроны. Ведь масса электрона почти гораздо меньше массы $\alpha$-частицы, так что столкновение с электроном практически не может повлиять на направление движения $\alpha$-частицы. Случаи же резкого отклонения и даже отбрасывания $\alpha$-частиц означают, что в атоме есть какое-то тяжелое ядро, в котором сосредоточена преобладающая часть всей массы атома. Это ядро занимает очень маленький объем, — именно поэтому $\alpha$-частицы так редко с ним сталкиваются, — и должно обладать положительным зарядом, который и вызывает отталкивание одноименно заряженных $\alpha$-частиц.

Результаты опыта Резерфорд объяснил, предложив «планетарную» модель атома, уподоблявшую его солнечной системе. Согласно планетарной модели в центре атома находится очень маленькое ядро, размеры которого приблизительно в 100000 раз меньше размеров самого атома. Это ядро заключает в себе почти всю массу атома и несет положительный заряд. Вокруг ядра движутся электроны, число которых определяется зарядом ядра. Внешняя траектория движения электронов определяет внешние размеры атома. Диаметр атома — величина порядка $10^{-8}$ см, а диаметр ядра — порядка $10^{-13}$—$10^{-12}$ см.



Чем больше заряд атомного ядра, тем сильнее будет отталкиваться от него $\alpha$-частица, тем чаще будут встречаться случаи сильных отклонений $\alpha$-частиц, проходящих через слой металла, от первоначального направления движения. Поэтому опыты по рассеянию $\alpha$-частиц дают возможность не только обнаружить существование атомного ядра, но и определить его заряд. Уже из опытов Резерфорда следовало, что заряд ядра (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Это было подтверждено Г. Мозли, установившим в 1913 г. простую связь между длинами волн определенных линий рентгеновского спектра элемента и его порядковым номером, и Д. Чедвиком, с большой точностью определившим в 1920 г. заряды атомных ядер ряда элементов по рассеянию $\alpha$-частиц.

Был установлен физический смысл порядкового номера элемента в периодической системе: порядковый номер оказался важнейшей константой элемента, выражающей положительный заряд ядра его атома. Из электронейтральности атома следует, что и число вращающихся вокруг ядра электронов равно порядковому номеру элемента.

Это открытие дало новое обоснование расположению элементов в периодической системе. Вместе с тем оно устраняло и кажущееся противоречие в системе Менделеева — положение некоторых элементов с большей атомной массой впереди элементов с меньшей атомной массой (теллур и йод, аргон и калий, кобальт и никель). Оказалось, что противоречия здесь нет, так как место элемента в системе определяется зарядом атомного ядра. Было экспериментально установлено, что заряд ядра атома теллура равен 52, а атома йода — 53; поэтому теллур, несмотря на бóльшую атомную массу, должен стоять до йода. Точно так же заряды ядер аргона и калия, никеля и кобальта полностью отвечают последовательности расположения этих элементов в системе.

Итак, заряд атомного ядра является той основной величиной, от которой зависят свойства элемента и его положение в периодической системе. Поэтому периодический закон Менделеева в настоящее время можно сформулировать следующим образом:

> *свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.*

Определение порядковых номеров элементов по зарядам ядер их атомов позволило установить общее число мест в периодической системе между водородом, имеющим порядковый номер 1, и ураном (порядковый номер 92), считавшимся в то время последним членом периодической системы элементов. Когда создавалась теория строения атома, оставались незанятыми места 43, 61, 72, 75, 85 и 87, что указывало на возможность существования еще неоткрытых элементов. И действительно, в 1922 г. был открыт элемент гафний, который занял место 72; затем в 1925 г. — рений, занявший место 75. Элементы, которые должны занять остальные четыре свободных места таблицы, оказались радиоактивными и в природе не найдены, однако их удалось получить искусственным путем. Новые элементы получили названия технеций (порядковый номер 43), прометий (61), астат (85) и франций (87). В настоящее время все клетки периодической системы между водородом и ураном заполнены. Однако сама периодическая система не является завершенной (подробнее см. гл. 3).

**2.2.2.** ***Атомные спектры.*** Планетарная модель была крупным шагом в теории строения атома. Однако в некоторых отношениях она противоречила твердо установленным фактам. Отметим два таких противоречия.

Во-первых, теория Резерфорда не могла объяснить устойчивости атома. Электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен, подобно колеблющемуся электрическому заряду, испускать электромагнитную энергию в виде световых волн. Но, излучая свет, электрон теряет часть своей энергии, что приводит к нарушению равновесия между центробежной силой, связанной с вращением электрона, и силой электростатического притяжения электрона к ядру. Для восстановления равновесия электрон должен переместиться ближе к ядру. Таким образом, электрон, непрерывно излучая электромагнитную энергию и двигаясь по спирали, будет приближаться к ядру. Исчерпав всю свою энергию, он должен «упасть» на ядро, и атом прекратит свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования, и могут существовать, не разрушаясь, чрезвычайно долго.

Во-вторых, модель Резерфорда приводила к неправильным выводам о характере атомных спектров. Напомним, что при пропускании через стеклянную или кварцевую призму света, испускаемого раскаленным твердым или жидким телом, на экране, поставленном за призмой, наблюдается так называемый сплошной спектр, видимая часть которого представляет собой цветную полосу, содержащую все цвета радуги[2]. Это явление объясняется тем, что излучение раскаленного твердого или жидкого тела состоит из электромагнитных волн всевозможных частот. Волны различной частоты неодинаково преломляются призмой и попадают на разные места экрана. Совокупность частот электромагнитного излучения, испускаемого веществом, и называется *спектром испускания*. С другой стороны, вещества поглощают излучение определенных частот. Совокупность последних называется *спектром поглощения* вещества.

Для получения спектра вместо призмы можно воспользоваться дифракционной решеткой. Последняя представляет собой стеклянную пластинку, на поверхности которой на очень близком расстоянии друг от друга нанесены тонкие параллельные штрихи (до 1500 штрихов на 1 мм). Проходя сквозь такую решетку, свет разлагается и образует спектр, аналогичный полученному при помощи призмы. Дифракция присуща всякому волновому движению и служит одним из основных доказательств волновой природы света.

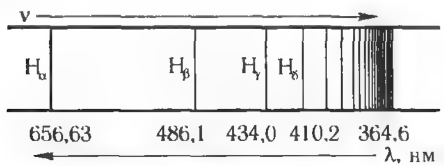



**Рис. 2.2. Линейчатый спектр атома водорода в видимой и близкой ультрафиолетовой области (серия Бальмера);** $\lambda$ — длина волны, $\nu$ — частота.

Излучение, испускаемое твердыми телами или жидкостями, всегда дает сплошной спектр. Излучение, испускаемое раскаленными газами и парами, в отличие от излучения твердых тел и жидкостей, содержит только определенные длины волн. Поэтому вместо сплошной полосы на экране получается ряд отдельных цветных линий, разделенных темными промежутками. Число и расположение этих линий зависят от природы раскаленного газа или пара. Так, пары калия дают спектр, состоящий из трех линий, – двух красных и одной фиолетовой; в спектре паров кальция несколько красных, желтых и зеленых линий и т. д.

[2] Спектр простирается и за пределы частот, соответствующих видимому свету, — в ультрафиолетовую (более высокие частоты) и инфракрасную (более низкие частоты) области.



Такие спектры называются линейчатыми. Было установлено, что свет, испускаемый атомами газов, имеет линейчатый спектр, в котором спектральные линии могут быть объединены в серии (рис. 2.2).

В каждой серии расположение линий соответствует определенной закономерности. Частоты отдельных линий могут быть описаны формулой Бальмера:

$$\nu = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),$$

где $n_1$ и $n_2$ — целые числа, $R_\infty$ — постоянная Ридберга. В тех случаях, когда $n_1 = 1$ и $n_2 = 2,\ 3,\ 4,\ \ldots$, формула Бальмера описывает серию линий спектра испускания атомов водорода в ультрафиолетовой области (серию Лаймана), при $n_1 = 2$ и $n_2 = 3,\ 4,\ 5,\ \ldots$ — в видимой области (серию Бальмера), при $n_1 = 3$ и $n_2 = 4,\ 5,\ 6,\ \ldots$ — в инфракрасной области (серия Пашена) и т. д.

Тот факт, что атомы каждого элемента дают вполне определенный, присущий только этому элементу спектр, причем интенсивность соответствующих спектральных линий тем выше, чем больше содержание элемента во взятой пробе, широко применяется для определения качественного и количественного состава веществ и материалов. Этот метод исследования называется *спектральным анализом.*

Планетарная модель строения атома оказалась неспособной объяснить линейчатый спектр испускания атомов водорода и тем более объединение линий спектра в серии. Как было указано выше, электрон, вращающийся вокруг ядра, должен приближаться к ядру, непрерывно меняя скорость своего движения. Частота испускаемого им света определяется частотой его вращения и, следовательно, должна непрерывно меняться. Это означает, что спектр излучения атома должен быть непрерывным, сплошным. Согласно данной модели частота излучения атома должна равняться механической частоте колебаний ($\nu_0$) или быть кратной ей:

$$\nu = n \cdot \nu_0\,,$$

что не согласуется с формулой Бальмера. Таким образом, теория Резерфорда не смогла объяснить ни существования устойчивых атомов, ни наличия у них линейчатых спектров.

Существенный шаг в развитии представлений о строении атома сделал в 1913 г. Нильс Бор, предложивший теорию, объединяющую планетарную модель атома с квантовой теорией света.

**2.2.3.** ***Квантовая теория света.*** В 1900 г. М. Планк показал, что способность нагретого тела к лучеиспусканию можно правильно количественно описать, только предположив, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, т. е. отдельными порциями — квантами. При этом энергия $E$ каждой такой порции связана с частотой излучения соотношением, получившим название *уравнения Планка*:

$$E = h \cdot \nu\,,$$

где $h$ — *постоянная Планка*, универсальная константа, равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Сам Планк долгое время полагал, что испускание и поглощение света квантами есть свойство излучающих тел, а не самого излучения, которое способно иметь любую энергию и поэтому могло бы поглощаться непрерывно. Однако в 1905 г. Эйнштейн, анализируя явление фотоэлектрического эффекта, пришел к выводу, что электромагнитная (лучистая) энергия существует только в форме квантов и что, следовательно, излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» (фотонов), энергия которых определяется уравнением Планка.

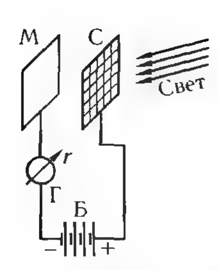



**Рис. 2.3. Схема установки для наблюдения фотоэлектрического эффекта:** М — пластинка испытуемого металла; С — металлическая сетка; Б — источник постоянного электрического напряжения; Г — гальванометр.

Фотоэлектрическим эффектом называется испускание металлом электронов под действием падающего на него света. Это явление было подробно изучено в 1888—1890 гг. А. Г. Столетовым. Схема установки для измерения фотоэффекта изображена на рис. 2.3. Если поместить установку в вакуум и подать на пластинку М отрицательный потенциал, то тока в цепи наблюдаться не будет, поскольку в пространстве между пластинкой и сеткой нет заряженных частиц, способных переносить электрический ток. Но при освещении пластинки источником света гальванометр обнаруживает возникновение тока (называемого фототоком), носителями которого служат электроны, вырываемые светом из металла.

Оказалось, что при изменении интенсивности освещения изменяется только число испускаемых металлом электронов, т. е. сила фототока. Но максимальная кинетическая энергия каждого вылетевшего из металла электрона не зависит от интенсивности освещения, а изменяется только при изменении частоты падающего на металл света. Именно с увеличением длины волны (т. е. с уменьшением частоты[3]) энергия испускаемых металлом электронов уменьшается, а затем, при определенной для каждого металла длине волны, фотоэффект исчезает и не проявляется даже при очень высокой интенсивности освещения. Так, при освещении красным или оранжевым светом натрий не проявляет фотоэффекта и начинает испускать электроны только при длине волны, меньшей 590 нм (желтый свет); у лития фотоэффект обнаруживается при еще меньших длинах волн, начиная с 516 нм (зеленый свет); а вырывание электронов из платины под действием видимого света вообще не происходит и начинается только при облучении платины ультрафиолетовыми лучами.

Эти свойства фотоэлектрического эффекта совершенно необъяснимы с позиций классической волновой теории света, согласно которой эффект должен определяться (для данного металла) только количеством энергии, поглощаемой поверхностью металла в единицу времени, но не должен зависеть от типа излучения, падающего на металл. Однако эти же свойства получают простое и убедительное объяснение, если считать, что излучение состоит из отдельных порций, фотонов, обладающих вполне определенной энергией.

В самом деле, электрон в металле связан с атомами металла, так что для его вырывания необходима затрата определенной энергии. Если фотон обладает нужным запасом энергии (а энергия фотона определяется частотой излучения!), то электрон будет вырван, фотоэффект будет наблюдаться. В процессе взаимодействия с металлом фотон полностью отдает свою энергию электрону, потому что дробиться на части фотон не может. Энергия фотона будет частично израсходована на разрыв связи электрона с металлом, частично на сообщение электрону кинетической энергии движения. Поэтому максимальная кинетическая энергия выбитого из металла электрона не может быть больше разности между энергией фотона и энергией связи электрона с атомами металла. Следовательно, при увеличении числа фотонов, падающих на поверхность металла в единицу времени (т. е. при повышении интенсивности освещения), будет увеличиваться только число вырываемых из металла электронов, что приведет к возрастанию фототока, но энергия каждого электрона возрастать не будет. Если же энергия фотона

[3] Напомним, что длина волны света $\lambda$ и его частота $\nu$ связаны соотношением $\lambda \cdot \nu = c$, где $c$ — скорость света.



меньше минимальной энергии, необходимой для вырывания электрона, фотоэффект не будет наблюдаться при любом числе падающих на металл фотонов, т. е. при любой интенсивности освещения.

Квантовая теория света, развитая Эйнштейном, смогла объяснить не только свойства фотоэлектрического эффекта, но и закономерности химического действия света, температурную зависимость теплоемкости твердых тел и ряд других явлений. Она оказалась чрезвычайно полезной и в развитии представлений о строении атомов и молекул.

Из квантовой теории света следует, что фотон неспособен дробиться: он взаимодействует как целое с электроном металла, выбивая его из пластинки; как целое он взаимодействует и со светочувствительным веществом фотографической пленки, вызывая ее потемнение в определенной точке, и т. д. В этом смысле фотон ведет себя подобно частице, т. е. проявляет *корпускулярные свойства.* Однако фотон обладает и *волновыми свойствами*: это проявляется в волновом характере распространения света, в способности фотона к интерференции и дифракции. Фотон отличается от частицы в классическом понимании этого термина тем, что его точное положение в пространстве, как и точное положение любой волны, не может быть указано. Но он отличается и от «классической» волны — неспособностью делиться на части. Объединяя в себе корпускулярные и волновые свойства, фотон не является, строго говоря, ни частицей, ни волной — ему присуща *корпускулярно-волновая двойственность.*

**2.2.4.** ***Строение электронной оболочки атома по Бору.*** Как уже указывалось, в своей теории Н. Бор исходил из планетарной модели атома. Основываясь на положении квантовой теории света о прерывистой, *дискретной* природе излучения и на линейчатом характере атомных спектров, он сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может меняться непрерывно, а изменяется скачками, т. е. *дискретно.* Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электронов, а лишь определенные, «разрешенные» состояния. Иначе говоря, энергетические состояния электронов в атоме *квантованы.* Переход из одного разрешенного состояния в другое совершается скачкообразно и сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения.

Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде *постулатов* (постулат — утверждение, принимаемое без доказательства), содержание которых сводится к следующему:

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым орбитам. Эти орбиты получили название *стационарных.*

2. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии.

3. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях.

Последнее утверждение требует некоторых пояснений. Энергия электрона, вращающегося вокруг ядра, зависит от радиуса орбиты. Наименьшей энергией электрон обладает, находясь на ближайшей к ядру орбите (это так называемое нормальное состояние атома). Для того чтобы перевести электрон на более удаленную от ядра орбиту, нужно преодолеть притяжение электрона к положительно заряженному ядру, что требует затраты энергии. Этот процесс осуществляется при поглощении кванта света. Соответственно, энергия атома при таком переходе увеличится, он перейдет в возбужденное состояние. Переход электрона в обратном направлении, т. е. с более удаленной орбиты на более близкую к ядру, приведет к уменьшению энергии атома; освободившаяся

энергия будет выделена в виде кванта электромагнитного излучения. Если обозначить начальную энергию атома при нахождении электрона на более удаленной от ядра орбите через $E_н$, а конечную энергию атома для более близкой к ядру орбиты через $E_к$, то энергия кванта, излучаемого при перескоке электрона, выразится разностью: $E = E_н - E_к$. Принимая во внимание уравнение Планка $E = h\nu$, получим $h\nu = E_н - E_к$, откуда $\nu = (E_н - E_к)/h$.

Последнее уравнение позволяет вычислить возможные частоты (или длины волн) излучения, способного испускаться или поглощаться атомом, т. е. рассчитать спектр атома.

Постулаты Бора находились в резком противоречии с положениями классической физики. С точки зрения классической механики электрон может вращаться по любым орбитам, а классическая электродинамика не допускает движения заряженной частицы по круговой орбите без излучения. Но эти постулаты нашли свое оправдание в замечательных результатах, полученных Бором при расчете спектра атома водорода.

Здесь следует отметить, что работа Бора появилась в то время (1913 г.), когда атомные спектры многих элементов были изучены и спектральный анализ нашел уже обширные применения. Так, с помощью спектрального анализа были открыты благородные газы, причем гелий был сначала обнаружен в спектре Солнца и только позже — на Земле. Было ясно, что атомные спектры представляют собой своеобразные «паспорта» элементов. Однако язык этих «паспортов» оставался непонятным; были установлены лишь некоторые эмпирические правила, которые описывали расположение линий в атомных спектрах.

$E_3$
$E_2$
$E_1$
поглощение энергии
испускание энергии

**Рис. 2.4. К происхождению линейчатых спектров поглощения и испускания.**

Теория Бора объяснила физическую природу атомных спектров как результата перехода атомных электронов с одних стационарных орбит на другие (см. рис. 2.4).

Переход электрона на уровень с большей энергией возможен, если энергия поглотится атомом. При понижении энергии электрона энергия выделяется. Изменение энергии равно: $\Delta E_1 = E_2 - E_1 = h\nu_1$ и $\Delta E_2 = E_3 - E_1 = h\nu_2$. Так как $\Delta E_2 > \Delta E_1$, то $\nu_2 > \nu_1$. Частота излучения связана с энергией, поглощенной или излученной при электронном переходе. Таким образом, модель строения атома по Бору успешно объяснила появление линейчатого спектра и наличие серий в видимой части спектра испускания атомов водорода. При этом оказалось, что эти линии соответствуют переходу электрона с более удаленных орбит на вторую от ядра орбиту.

Бор не ограничился объяснением уже известных свойств спектра водорода, но на основе своей теории предсказал существование и местоположение неизвестных в то время спектральных серий водорода, находящихся в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и связанных с переходом электрона на ближайшую к ядру орбиту и на орбиты, более удаленные от ядра, чем вторая. Все эти спектральные серии были впоследствии экспериментально обнаружены в замечательном согласии с расчетами Бора.

Однако теория страдала внутренней противоречивостью, которую прекрасно сознавал сам Бор: наряду с постулатами, противоречившими законам механики и электродинамики, в теории Бора эти законы использовались для расчета сил, действующих на электрон в атоме. Оставался неясным и ряд вопросов, связанных с самими постулатами Бора, например, где находится электрон в процессе перехода с одной орбиты на другую? Как вытекает из теории относительности, ни один физический процесс не может распространяться со скоростью, превышающей скорость света. Поэтому переход электрона на новую орбиту, отделенную некоторым расстоянием от исходной, не совершается мгновенно, а длится некоторое время. В течение этого времени электрон должен находиться где-то между исходной и конечной орбитами. Но как раз такие промежуточные состояния «запрещаются» теорией, поскольку постулируется возможность пребывания электрона только на стационарных орбитах.



Наконец, несмотря на усовершенствования, внесенные в теорию Бора другими учеными (была принята во внимание возможность движения электрона в атоме не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам, по-разному расположенным в пространстве), эта теория не смогла объяснить некоторых важных спектральных характеристик многоэлектронных атомов и даже атома водорода. Например, оставалась неясной причина различной интенсивности линий в атомном спектре водорода; не объяснялась тонкая структура спектров атомов, заключающаяся в том, что их отдельные линии расщепляются на несколько других. Сами количественные расчеты многоэлектронных атомов оказались чрезвычайно сложными и практически неосуществимыми. Теория ошибочно описывала магнитные свойства атома водорода, принципиально не могла объяснить образование химической связи в молекулах.

Все же теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома; как и гипотеза Планка—Эйнштейна о световых квантах (фотонах), она показала, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для больших тел — объектов *макромира*, на ничтожно малые объекты *микромира* — атомы, электроны, фотоны. Поэтому и возникла задача разработки новой физической теории, пригодной для непротиворечивого описания свойств и поведения объектов микромира. При этом в случае макроскопических тел выводы этой теории должны совпадать с выводами классической механики и электродинамики (так называемый *принцип соответствия*, выдвинутый Бором).

Эта задача была решена в 20-х годах XX века, после возникновения и развития новой отрасли теоретической физики — *квантовой* или *волновой* механики.

## 2.3. Предположение де Бройля

Вскоре было установлено, что представление об электроне как частице, подчиняющейся законам классической механики, является ошибочным. Изучение природы и распространения света показало, что он обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. На первые указывает явление фотоэффекта, на вторые — явления интерференции и дифракции света. Корпускулярные свойства фотона выражаются уравнением Планка

$$E = h \cdot \nu,$$

согласно которому фотон неделим и существует в виде дискретного образования. Волновые же свойства фотона находят выражение в уравнении

$$\lambda \cdot \nu = c,$$

связывающим длину волны $\lambda$ электромагнитного колебания с его частотой $\nu$ и скоростью распространения $c$. Использование здесь понятия о длине волны предполагает, что фотон обладает волновыми свойствами.

Из этих уравнений получаем соотношение, связывающее корпускулярную характеристику фотона $E$ с его волновой характеристикой $\lambda$:

$$E = (h \cdot c)/\lambda.$$

Но фотон с энергией $E$ обладает и некоторой массой $m$ в соответствии с уравнением Эйнштейна:

$$E = m \cdot c^2 .$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$(h \cdot c)/\lambda = m \cdot c^2 .$$

Откуда находим, что длина волны и масса фотона связаны выражением:

$$\lambda = h/(m \cdot c) .$$

Полученное выражение описывает соответствие друг другу волновых ($\lambda$) и корпускулярных ($m$) свойств фотона.

Произведение массы тела на его скорость называется *количеством движения* тела, или его *импульсом*. Обозначая импульс фотона через $p$, окончательно получаем

$$\lambda = h/p .$$

В 1924 г. *Луи де Бройль* распространил идею о двойственности природы света на вещество, предположив, что поток материальных частиц должен обладать и волновыми свойствами, однозначно связанными с массой и энергией. Иными словами, движение частицы было сопоставлено с распространением волны. При этом

$$\lambda = h/(m \cdot v),$$

где $v$ — скорость движения частицы с массой $m$. Спустя 3—4 года и позже после этого обобщения корпускулярно-волнового дуализма света на любые материальные объекты были получены подтверждающие экспериментальные данные. Так, пучки электронов и нейтронов и даже легких атомов могут давать интерференционные и дифракционные эффекты при пропускании (или отражении) их через кристаллическую решетку некоторых соединений. В настоящее время волновые свойства электронов и других микрочастиц подтверждены большим числом опытов и широко используются, например, в *электронографии* и *нейтронографии* — методах изучения структуры веществ, основанных на дифракции электронов и нейтронов.

Из последнего утверждения следует, что волновыми свойствами, наряду со свойствами корпускулярными, должны обладать и макротела, поскольку все они построены из микрочастиц. В связи с этим может возникнуть вопрос: почему волновые свойства окружающих нас тел никак не проявляются? Это связано с тем, что движущимся телам большой массы соответствует чрезвычайно малая длина волны, так как в уравнении де Бройля масса тела входит в знаменатель. Даже для пылинки с массой 0,01 мг, движущейся со скоростью 1 мм/с, длина волны составляет примерно $10^{-21}$ см. Следовательно, волновые свойства такой пылинки могли бы проявиться, например, при взаимодействии с дифракционной решеткой, ширина щелей которой имеет порядок $10^{-21}$ см. Но такое расстояние значительно меньше размеров атома ($10^{-8}$ см) и даже атомного ядра ($10^{-13}$—$10^{-12}$ см), так что при взаимодействии с реальными объектами волновые свойства пылинки никак не смогут проявиться. Между тем, электрону с массой около $9 \cdot 10^{-28}$ г, движущемуся со скоростью 1000 км/с, соответствует длина волны $7{,}3 \cdot 10^{-8}$ см; дифракция такой волны может наблюдаться при взаимодействии электронов с атомами в кристаллах.

Корпускулярные свойства электрона выражаются в его способности проявлять свое действие только как целого. Волновые свойства электрона проявляются в особенностях его движения, в дифракции и интерференции электронов. Когда мы говорим, что электрон, помимо корпускулярных, обладает и волновыми свойствами, то подразумеваем, что движение электронов описывается как процесс корпускулярный и волновой.



## 2.4. Понятие о квантовой механике

Создание квантовой механики произошло на пути обобщения представления о корпускулярно-волновой двойственности фотона на все объекты микромира и прежде всего на электроны.

Расстояние между узлами кристаллической решетки различных соединений, между соседними атомами в большинстве молекул и размеры самих атомов соизмеримы с полученным значением $\lambda$. Таким образом, *электрон в атоме и молекуле обладает как свойствами частицы, так и волновыми свойствами.* Частицы, размеры которых соизмеримы с их длиной волны или меньше, называются *микрочастицами* или *микрообъектами.* Частицы больших размеров относят к *макрообъектам.* Правильное описание движения электрона (микрочастицы) в атоме должно учитывать его двойственный характер. Это невозможно в рамках классической механики Ньютона, но оказывается возможным с помощью более общей механики — квантовой (волновой). Большой вклад в ее развитие внесли В. Гейзенберг и Э. Шредингер.

В квантовой механике для учета размерности различных величин чаще пользуются так называемыми атомными единицами. В атомной системе единиц запись всех уравнений и выражений теории строения атомов и молекул значительно упрощается и легче проследить их физический смысл. В этой системе приняты за единицы массы[4)], заряда электричества, длины, энергии величины: масса электрона, заряд протона, среднее расстояние электрона от ядра в наиболее устойчивом состоянии атома водорода, удвоенная энергия ионизации атома водорода, соответственно. Единице приравнена также величина $h/(2\pi)$, называемая единицей действия. Атомная система единиц применяется и в настоящем разделе пособия. В таблице 2.1 приведены некоторые соотношения между атомными единицами и единицами СИ.

*Таблица 2.1. Соотношения между атомными единицами и единицами СИ*

| Наименование | Атомная система | Система СИ |
|---|---|---|
| Заряд электрона | −1 | $-1{,}602 \cdot 10^{-19}$ К |
| Масса электрона | 1 | $9{,}108 \cdot 10^{-31}$ кг |
| Единица длины | 1 | $5{,}292 \cdot 10^{-11}$ м |
| Единица энергии | 1 | $4{,}360 \cdot 10^{-18}$ Дж, 2625 кДж/моль |
| Единица времени | 1 | $2{,}42 \cdot 10^{-17}$ с |
| Единица действия | 1 | $1{,}054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с |

В классической механике[5)] для любой частицы можно записать следующее выражение закона сохранения энергии:

$$E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = E ,$$

где $E_{\text{к}}$ — кинетическая энергия, $E_{\text{к}} = \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$; $p = mv$ — импульс; $E_{\text{п}}$ — потенциальная энергия; $E$ — полная энергия, являющаяся постоянной.

Если ввести функцию

$$H = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = \frac{p}{2m} + E_{\text{п}} ,$$

то ее нахождение эквивалентно расчету полной энергии системы. Данная функция $H$ называется *функцией Гамильтона* (гамильтонианом). Вычислить гамильтониан — это найти полную энергию частицы. В классической механике для

---

4) Следует различать понятия атомной единицы массы (а. е. м., см. стр. 21) и массы электрона как другой единицы измерения в атомной системе единиц.

5) Механика (от греч. *mēchanikē* — искусство построения машин) — наука о механическом движении материальных тел и взаимодействиях между ними.

определения траектории движения и скорости частицы требуется знание начального импульса и пространственных координат ее положения. Однако в квантовой механике доказывается, что существует ограничение на точность одновременного определения этих величин. Это ограничение получило название *соотношения неопределенностей*

$$\Delta p \cdot \Delta x \geqslant 1\,,$$

где $\Delta p$ и $\Delta x$ — неопределенность (погрешность) в определении импульса и координаты частицы, соответственно. Согласно соотношению неопределенностей *нельзя одновременно вполне точно измерить импульс и координату электрона в атоме.* Если бы удалось измерить координату частицы так точно, что $\Delta x = 0$, то ошибка в измерении импульса стала бы бесконечно большой. В связи с этим в квантовой механике состояние микрочастицы полностью описывается не ее координатой и скоростью, а некоторой функцией. Эта функция носит вероятностный характер и обозначается греческой буквой «пси» $\psi$. Функция $\psi$, описывающая состояние электрона в атоме или молекуле и являющаяся обычной математической функцией, часто называется *волновой функцией* или *орбиталью.* Волновая функция, подобно амплитуде любого волнового процесса, может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

*$\psi$ — орбиталь, математическая функция.*

Величина $\psi^2$ всегда положительна. При этом она обладает важным свойством: чем больше ее значение в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь свое действие, т. е. что его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе. Более точным будет следующее утверждение: вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме $\Delta V$ выражается произведением $\psi^2 \cdot \Delta V$. Таким образом, сама величина $\psi^2$ выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

*$\psi^2 \cdot \Delta V$ — мера вероятности нахождения электрона в элементе пространства $\Delta V$.*

Вероятностью называется значение некоторой действительной функции, которое представляет собой результат опыта или наблюдения. Практически понятие вероятности проявляется в том, что относительная частота случайного события в независимых повторных испытаниях приближается к соответствующей вероятности. Поясним эти понятия на конкретном примере. Возьмем кубик, который имеет одну грань черную, а остальные пять — белые. Здесь действительной функцией является число граней определенного цвета. Если бросать такой кубик большое число раз, то можно подсчитать, что сверху белые грани оказываются в 5 раз чаще, чем черная. При числе испытаний (бросков) $N$ черная грань появится приблизительно $(1/6)N$ раз, а белые — $(5/6)N$ раз. Относительная частота появления черной грани будет приблизительно равна $1/6$, а вероятность ее появления равна в точности $1/6$. Аналогично, вероятность появления сверху белой грани кубика равна $5/6$.

Для уяснения физического смысла квадрата волновой функции рассмотрим рис. 2.5, на котором изображен некоторый объем вблизи ядра атома водорода.

Плотность размещения точек на рис. 2.5 пропорциональна значению $\psi^2$ в соответствующем месте: чем больше величина $\psi^2$, тем гуще расположены точки. Если бы электрон обладал свойствами материальной точки, то рис. 2.5 можно было бы получить, многократно наблюдая атом водорода и каждый раз отмечая местонахождение электрона; плотность размещения точек на рисунке была бы тем больше, чем чаще обнаруживается электрон в соответствующей области пространства или, иначе говоря, чем больше вероятность обнаружения его в этой области. Мы знаем, однако, что представление об электроне как о материальной



точке не соответствует его истинной физической природе. Поэтому рис. 2.5 правильнее рассматривать как схематическое изображение электрона, «размазанного» по всему объему атома в виде так называемого электронного облака: чем плотнее расположены точки в том или ином месте, тем больше здесь плотность электронного облака. Иначе говоря, плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции. Представление о состоянии электрона как о некотором облаке электрического заряда оказывается удобным, хорошо передает основные особенности поведения электрона в атомах и молекулах и будет часто использоваться в последующем изложении. При этом, однако, следует иметь в виду, что электронное облако не имеет определенных, резко очерченных границ: даже на большом расстоянии от ядра существует некоторая, хотя и очень малая, вероятность обнаружения электрона. Поэтому под электронным облаком условно будем понимать область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть (например, 90%) заряда и массы электрона. Более точное определение этой области пространства дано в разд. 2.5. Вследствие вероятностного характера волновых процессов квадрат $\psi$-функции характеризует вероятность нахождения электрона в заданной точке пространства.

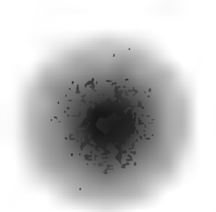


**Рис. 2.5.** Электронное облако атома водорода.

*Область пространства, где наиболее вероятно нахождение электрона, определяет форму электронного облака.*

Подобно тому, как в классической механике имеют место фундаментальные законы Ньютона, описывающие движение макротел, для движения электрона и других микрочастиц сформулированы свои — квантовомеханические законы, в частности, уравнение Шредингера. Если состояние системы ($\psi$) не изменяется во времени, то говорят, что система находится в стационарном состоянии. Рассмотрим такое стационарное состояние для микрообъекта (электрона, например).

В квантовой механике, так же как и в классической механике, остается справедливым закон сохранения энергии:

$$H = \frac{p^2}{2m} + E_{\text{п}} = E = \text{const}. \tag{2.1}$$

Суть математического аппарата квантовой механики такова, что вместо физических величин (импульс, координата, энергия и т. д.) применяются определенные математические правила для вычисления этих величин при помощи $\psi$-функции. Такие правила называются *операторами.* Например, чтобы вычислить импульс микрочастиц, необходимо на волновую функцию $\psi$ подействовать оператором «набла» (условно обозначаемым $\nabla$), умноженным на «$-i$» ($i$ — мнимая единица, $i^2 = -1$):

$$\mathbf{p}\ \Lambda\ -i\nabla\psi\,,$$

где $\Lambda$ — знак соответствия. Оператор $\nabla$ отвечает дифференцированию функции по координатам: $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$.

Операторы и волновые функции в квантовой механике могут содержать мнимое число $i$. Однако, рассчитываемые с их помощью физически наблюдаемые величины, — расстояние, импульс, энергия, электрический заряд и другие, — всегда принимают действительные значения.

Нахождение потенциальной энергии сводится к умножению функции на «классическое» выражение для потенциальной энергии:

$$\mathbf{E}_{\text{п}}\ \Lambda\ E_{\text{п}}\psi\,.$$

Нахождение полной энергии заключается в поиске коэффициента перед $\psi$-функцией:

$$\mathbf{E} \Lambda E\psi .$$

Этот коэффициент (полная энергия) таков, что должен удовлетворять закону сохранения энергии.

После подстановки квантовых аналогов классических величин в выражение (2.1) получаем (в атомных единицах):

$$-\frac{\nabla^2\psi}{2m} + E_{\text{п}}\psi = E\psi$$

или

$$\mathbf{H}\psi = E\psi , \qquad (2.2)$$

где $\mathbf{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + E_{\text{п}}$ — гамильтониан. Это уравнение (в атомных единицах $m_e = 1$) записывается с учетом того, что нахождение $p^2$ сводится к двукратному применению оператора $-i\nabla$, т. е. $-i\nabla(-i\nabla)\psi = i^2\nabla\nabla\psi = -\nabla^2\psi$.

Данное уравнение известно как *уравнение Шредингера для стационарных состояний*. Первое слагаемое гамильтониана отвечает кинетической энергии электрона, а второе — потенциальной.

Изучение состояния микрочастиц теперь сводится к тому, чтобы описать потенциальную энергию частицы в явном виде и затем решить конкретную форму уравнения Шредингера.

## 2.5. Квантово-механическая модель атома

В простейшем из атомов — атоме водорода — потенциальная энергия электрона определяется его кулоновским притяжением к ядру. Поскольку в атомных единицах заряды электрона и ядра равны $-1$ и $+1$ соответственно, то

$$E_{\text{п}} = -\frac{1}{r},$$

где $r$ — расстояние электрона от ядра. Если подставить в гамильтониан уравнения (2.2) данное выражение для потенциальной энергии и решить уравнение Шредингера, то можно найти, что распределение электрона по энергиям и в пространстве атома водорода определяется волновой функцией $\psi$, зависящей от сферических координат ($r$, $\theta$, $\varphi$) электрона и от трех параметров ($n$, $l$, $m_l$), принимающих целочисленные значения. Последние три параметра называют *квантовыми числами*. Это $n$ — главное квантовое число, $l$ — орбитальное квантовое число, $m_l$ — магнитное квантовое число. Было показано, что электрон также характеризуется четвертым квантовым числом — спиновым ($m_s$). В простейших приложениях квантовой механики иногда удобнее вместо самой волновой функции пользоваться квантовыми числами, представляющими ее. Такой подход часто применяется для объяснения свойств многоэлектронных атомов.

**2.5.1.** ***Главное квантовое число.*** В многоэлектронных атомах конкретный электрон находится в поле ядра, экранированном полем остальных электронов. С физической точки зрения это можно представить так, что данный электрон «видит» не все ядро атома, а лишь некоторую его часть. Данный заряд ядра, действующий на электрон конкретной орбитали с учетом экранирования ядра другими электронами, называется *эффективным зарядом ядра данной орбитали* ($z^*$). В этом случае

$$E_{\text{п}} = -\frac{z^*}{r} .$$

Подставляя данное выражение для $E_{\text{п}}$ в уравнение Шредингера, можно найти, что уравнение имеет решения не при любых, а только при определенных



значениях энергии. Таким образом, квантованность энергетических состояний электрона в атоме оказывается следствием присущих электрону волновых свойств. При этом полная энергия электрона в многоэлектронном атоме рассчитывается с помощью выражения:

$$E = -{}^1\!/_2 \cdot \left(\frac{z^*}{n}\right)^2 ,$$

включающего главное квантовое число. Таким образом, *главное квантовое число характеризует энергию электрона в атоме.* Оно принимает положительные целочисленные значения от 1 до бесконечно больших чисел:

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \infty .$$

Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением $n$ энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ — на втором и т. д. Увеличение значения $n$ ведет к повышению энергии электрона, достигая в пределе нулевого значения. При этом электрон оказывается бесконечно далеко удаленным от ядра и не испытывает к нему какого-либо притяжения. Поэтому, чем меньше значение $n$, тем отрицательнее энергия электрона, тем более он *связан*, т. е. испытывает притяжение к ядру, находится в устойчивом состоянии связи с ядром.



**Рис. 2.6. Энергии электронных оболочек атома.**

При малых значениях $n$ разность энергий ближайших электронных оболочек относительно велика, а при больших значениях $n$ мала. На рис. 2.6 изображена энергетическая диаграмма атома, на которой положение энергетического уровня отображается горизонтальной чертой при соответствующем значении энергии. Энергетические уровни с $n = 5$ и выше настолько близки друг к другу по энергии, что они практически сливаются.

Если электрон атома характеризуется определенным значением энергии

$$E_i = -{}^1\!/_2 \cdot \left(\frac{z_i^*}{n_i}\right)^2 ,$$

то говорят, что он «находится» на энергетическом уровне $E_i$. Состояние атома, когда его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия в атоме является минимальной из возможных значений энергии, называется *основным состоянием*. Соответствующие состояния электронов также называют основными. Состояния с более высокими значениями энергии называют *возбужденными*, а сам процесс или результат повышения энергии атома (или электрона) — *возбуждением*.

Пусть электрон находится в основном состоянии на энергетическом уровне

$$E_1 = -{}^1\!/_2 \cdot \left(\frac{z_1^*}{n_1}\right)^2 .$$

После возбуждения его энергия будет отвечать более высокому значению главного квантового числа и, как правило, меньшему значению эффективного заряда ядра орбитали:

$$E_2 = -{}^1\!/_2 \cdot \left(\frac{z_2^*}{n_2}\right)^2 .$$

Тогда изменение энергии, прямо пропорциональное частоте электромагнитного поля, поглощаемого атомом, будет равно

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \left[\frac{(z_2^*)^2}{n_2^2} - \frac{(z_1^*)^2}{n_1^2}\right]/2.$$

В атоме водорода имеется лишь единственный электрон, двигающийся в поле ядра с зарядом +1, поэтому $z_2^* = z_1^* = 1$. В этом случае полученное выражение для изменения энергии при возбуждении атома водорода полностью объясняет появление экспериментально найденной для частоты спектров поглощения формулы Бальмера (см. разд. 2.2.2).

*Главное квантовое число также определяет характер радиальной зависимости орбитали, т. е. размеры электронного облака.* Чем больше $n$, тем дальше от ядра атома располагается область наиболее вероятного нахождения электрона. Другими словами, *$n$ определяет средний радиус нахождения электрона в атоме.*

Приближенно средний радиус нахождения электрона в атоме может быть рассчитан по формуле $r_m = n^2/z^*$. Для атома водорода в основном состоянии $n = 1$ и $z^* = 1$, тогда $r_m = 1$ а. е. При переходе атома в возбужденное состояние величина $n$ принимает значения больше, чем 1. Поэтому средний радиус нахождения электрона (или средний радиус атома водорода) будет увеличиваться: при $n = 2$, $r_m = 4$; $n = 3$, $r_m = 9$ и т. д. При очень больших значениях $n$, например $n = 1000$, $r_m = 10^6$ а. е. $\approx 0{,}53 \cdot 10^{-2}$ см, размер атомов становится макроскопической величиной. При таких высоких степенях возбуждения у атома резко меняются и другие свойства: энергия ионизации (которая уменьшается), время жизни возбужденного состояния (которое увеличивается) и др. Такие атомы, находящиеся в высоковозбужденных состояниях, называются *ридберговскими.*

О нескольких электронах атома, имеющих одно и то же значение $n$, говорят, что они относятся к некоторой общей электронной оболочке, энергетическому уровню или квантовому слою:

| $n =$ const: *электронная оболочка, энергетический уровень, квантовый слой.*

Для них, в зависимости от значения $n$, приняты следующие буквенные обозначения:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Главное квантовое число $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Обозначение электронной оболочки (энергетического уровня, квантового слоя) | K | L | M | N | O | P | Q |

**2.5.2. *Орбитальное квантовое число.*** В отличие от главного, *орбитальное квантовое число определяет* не радиальную, а *угловую зависимость волновой функции, т. е. форму электронного облака.* Возможные значения данного числа зависят от значения главного квантового числа и, не превышая значения $(n-1)$, изменяются в ряду:

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,(n-1).$$

Так же как и энергия, произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется дискретными значениями орбитального квантового числа $l$, его называют также побочным, или азимутальным. Различным значениям $n$ отвечает разное число возможных значений $l$. Так, при $n = 1$ возможно только одно значение орбитального квантового числа — нуль ($l = 0$), при $n = 2$ $l$ может быть равным 0 или 1, при $n = 3$ возможны значения $l$, равные 0, 1 и 2, вообще, данному значению главного квантового числа $n$ соответствуют $n$ различных возможных значений орбитального квантового числа.

Вывод о том, что формы атомных электронных облаков не могут быть произвольными, вытекает из физического смысла квантового числа $l$. Именно, оно определяет *значение орбитального момента количества движения* электрона, эта величина, как



и энергия, является квантованной физической характеристикой состояния электрона в атоме. Напомним, что орбитальным моментом количества движения **L** частицы, движущейся вокруг центра вращения по некоторой орбите, называется произведение $m \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$, где $m$ — масса частицы, $\mathbf{v}$ — вектор ее скорости, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, соединяющий центр вращения с частицей (рис. 2.7).

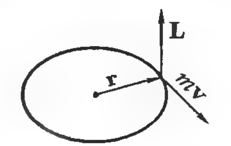



**Рис. 2.7. К понятию об орбитальном моменте количества движения.**

Важно отметить, что **L** — векторная величина; направление этого вектора перпендикулярно плоскости, в которой расположены векторы **v** и **r**. Определенной форме электронного облака соответствует вполне определенное значение орбитального момента количества движения электрона **L**. Но поскольку **L** может принимать только дискретные значения, задаваемые орбитальным квантовым числом $l$, то формы электронных облаков не могут быть произвольными: каждому возможному значению $l$ соответствует вполне определенная форма электронного облака.

Мы уже знаем, что энергия электрона в атоме зависит от главного квантового числа $n$. В атоме водорода энергия электрона полностью определяется значением $n$. Однако в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит и от значения орбитального квантового числа $l$; причины этой зависимости будут рассмотрены в разд. 2.6. Поэтому состояния электрона, характеризующиеся различными значениями $l$, принято называть *энергетическими подуровнями* электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Орбитальное квантовое число | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | ... |
| Буквенное обозначение орбитального квантового числа | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ | $g$ | $h$ | ... |

Электроны, характеризующиеся значениями орбитального квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют соответственно $s$-электронами, $p$-электронами, $d$-электронами и $f$-электронами. При данном значении главного квантового числа $n$ наименьшей энергией обладают $s$-электроны, затем $p$-, $d$- и $f$-электроны.

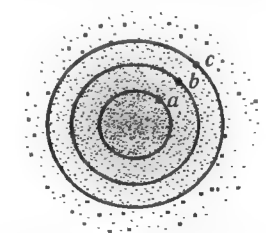


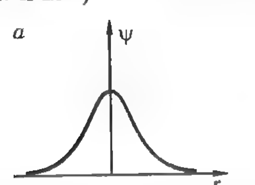

**Рис. 2.8. К понятию о размерах и форме электронного облака.**

Состояние электрона в атоме, отвечающее определенным значениям $n$ и $l$, записывается следующим образом: сначала цифрой указывается значение главного квантового числа, а затем буквой — орбитального квантового числа. Так, обозначение $2p$ относится к электрону, у которого $n = 2$ и $l = 1$, обозначение $3d$ — к электрону, у которого $n = 3$ и $l = 2$.

Электронное облако не имеет резко очерченных в пространстве границ. Поэтому понятие о его размерах и форме требует уточнения. Рассмотрим в качестве примера электронное облако $1s$-электрона в атоме водорода (рис. 2.8).

В точке $a$, находящейся на некотором расстоянии от ядра, плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции $\psi_a^2$. Проведем через точку $a$ *поверхность равной электронной плотности*, соединяющую точки, в которых плотность электронного облака характеризуется тем же значением $\psi_a^2$. В случае $1s$-электрона такая поверхность окажется сферой, внутри которой заключена некоторая часть электронного облака (на рис. 2.8 сечение этой сферы плоскостью рисунка изображено окружностью, проходящей через точку $a$). Выберем теперь точку $b$, находящуюся на большем расстоянии от ядра, и также проведем через нее поверхность равной электронной плотности. Эта

поверхность тоже будет обладать сферической формой, но внутри ее будет заключена несколько бо́льшая часть электронного облака, чем внутри сферы $a$. Пусть, наконец, внутри поверхности равной электронной плотности, проведенной через некоторую точку $c$, заключена преобладающая часть электронного облака; обычно эту поверхность проводят так, чтобы она заключала 90% заряда и массы электрона. Такая поверхность называется *граничной поверхностью*, и именно ее форму и размеры принято считать формой и размерами электронного облака. Граничная поверхность 1$s$-электрона представляет собой сферу, однако граничные поверхности $p$- и $d$-электронов имеют более сложную форму (см. ниже).



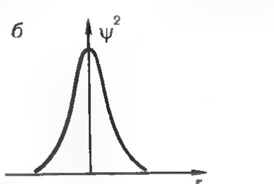




**Рис. 2.9. Графики функций $\psi$ и $\psi^2$ для 1$s$-электрона.**

**Рис. 2.10. Электронное облако 1$s$-электрона.**

На рис. 2.9 изображены значения волновой функции $\psi$ (рис. 2.9, *а*) и ее квадрата (рис. 2.9, *б*) для 1$s$-электрона в зависимости от расстояния от ядра $r$.

Изображенные кривые не зависят от направления, в котором откладывается измеряемое расстояние $r$; это означает, что *электронное облако 1$s$-электрона обладает сферической симметрией*[6)], т. е. имеет форму шара. Кривая на рис. 2.9, *а* расположена по одну сторону от оси расстояний (ось абсцисс). Отсюда следует, что волновая функция 1$s$-электрона обладает постоянным знаком; будем считать его положительным.

Рис. 2.9, *б* показывает также, что при увеличении расстояния от ядра величина $\psi^2$ монотонно убывает. Это означает, что по мере удаления от ядра плотность электронного облака 1$s$-электрона уменьшается; иллюстрацией этого вывода может служить рис. 2.5.

Из этого не следует, однако, что с ростом $r$ вероятность обнаружить 1$s$-электрон тоже монотонно убывает. На рис. 2.10 выделен тонкий слой, заключенный между сферами с радиусами $r$ и $(r + \Delta r)$, где $\Delta r$ — некоторая малая величина. С ростом $r$ плотность электронного облака в рассматриваемом сферическом слое уменьшается; но одновременно возрастает объем этого слоя, равный $4\pi r^2 \Delta r$. Как указывалось в разд. 2.4, вероятность обнаружить электрон в малом объеме $\Delta V$ выражается произведением $\psi^2 \Delta V$. В данном случае $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$; следовательно, вероятность обнаружения электрона в сферическом слое, заключенном между $r$ и $(r + \Delta r)$, пропорциональна величине $4\pi r^2 \psi^2$. В этом произведении с увеличением $r$ множитель $4\pi r^2$ возрастает, а множитель $\psi^2$ убывает. При малых значениях $r$ величина $4\pi r^2$ возрастает быстрее, чем убывает $\psi^2$, при больших — наоборот. Поэтому произведение $4\pi r^2 \psi^2$, характеризующее вероятность обнаружения электрона на расстоянии $r$ от ядра, с увеличением $r$ проходит через максимум.

Зависимость величины $4\pi r^2 \psi^2$ от $r$ изображена для 1$s$-электрона на рис. 2.11 (подобные графики называются *графиками радиального распределения вероятности* нахождения электрона).

---

6) Симметрия (от греч. *symmetria* — соразмерность) в данном случае означает неизменность структуры объекта или формы геометрической фигуры при различных операциях преобразования координат: вращения вокруг выбранной оси, отражения относительно плоскости, инверсии координат относительно центра симметрии. Подробнее см. разд. 2.5.4.



Как показывает рис. 2.11, вероятность обнаружить 1$s$-электрон на малых расстояниях от ядра близка к нулю, так как $r$ мало. Ничтожно мала и вероятность обнаружения электрона на очень большом расстоянии от ядра: здесь близок к нулю множитель $\psi^2$ (см. рис. 2.9, *б*). На некотором расстоянии от ядра $r_0$ вероятность обнаружения электрона имеет максимальное значение. Для атома водорода это расстояние равно 53 пм, что совпадает с вычисленным Бором значением радиуса ближайшей к ядру орбиты электрона. Однако трактовка этой величины в теории Бора и с точки зрения квантовой механики различна: согласно Бору, электрон в атоме водорода находится на расстоянии 53 пм от ядра, а с позиций квантовой механики этому расстоянию соответствует лишь *максимальная вероятность* обнаружения электрона.

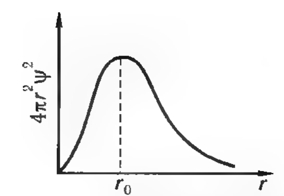



**Рис. 2.11. Радиальное распределения вероятности для 1$s$-электрона.**

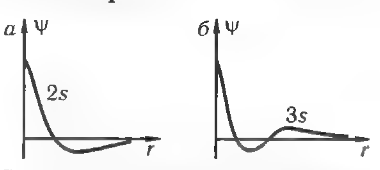



**Рис. 2.12. Волновые функции для 2$s$- (*а*) и 3$s$-электронов (*б*).**

Электронные облака $s$-электронов второй, третьей и последующих оболочек обладают, как и в случае 1$s$-электронов, сферической симметрией, т. е. характеризуются шарообразной формой. Однако здесь волновая функция при увеличении расстояния от ядра меняется более сложным образом. Как показывает рис. 2.12, зависимость $\psi$ от $r$ для 2$s$- и 3$s$-электронов не является монотонной, на разных расстояниях от ядра волновая функция имеет различный знак, а на соответствующих кривых есть *узловые точки* (или *узлы*), в которых значение волновой функции равно нулю. В случае 2$s$-электрона имеется один узел, в случае 3$s$-электрона — 2 узла и т. д. В соответствии с этим, структура электронного облака здесь также сложнее, чем у 1$s$-электрона. На рис. 2.13 в качестве примера схематически изображено электронное облако 2$s$-электрона.

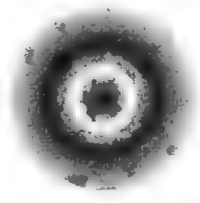
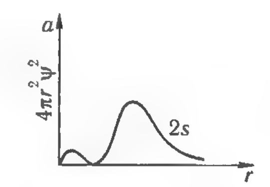


**Рис. 2.13. Схематическое изображение электронного облака 2$s$-электронов.**



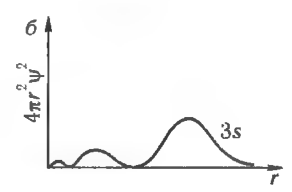




**Рис. 2.14. Радиальное распределение вероятности для 2$s$- (*а*) и 3$s$-электронов (*б*).**

Более сложный вид имеют и графики радиального распределения вероятности для 2$s$- и 3$s$-электронов (рис. 2.14). Здесь появляется уже не один максимум, как в случае 1$s$-электрона, а соответственно два или три максимума. При этом главный максимум располагается тем дальше от ядра, чем больше значение главного квантового числа $n$.

Рассмотрим теперь структуру электронного облака 2$p$-электрона. При удалении от ядра по некоторому направлению волновая функция 2$p$-электрона изменяется в соответствии с кривой, изображенной на рис. 2.15, *а*.

По одну сторону от ядра (на рисунке — справа) волновая функция положительна, и здесь на кривой имеется максимум, по другую сторону от ядра (на рисунке — слева) волновая функция отрицательна, на кривой имеется минимум; в начале координат значение $\psi$ обращается в нуль. В отличие от $s$-электронов,

волновая функция $2p$-электрона не обладает сферической симметрией. Это выражается в том, что высота максимума (и, соответственно, глубина минимума) на рис. 2.15 зависит от выбранного направления радиуса-вектора $\mathbf{r}$. В некотором направлении (для определенности будем считать его направлением оси координат $x$) высота максимума наибольшая (рис. 2.15, *а*). В направлениях, составляющих угол с осью $x$, высота максимума тем меньше, чем больше этот угол (рис. 2.15, *б*, *в*); если он равен 90°, то значение $\psi$ в соответствующем направлении равно нулю при любом расстоянии от ядра.

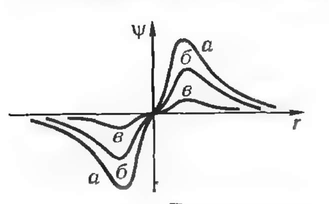



**Рис. 2.15. Радиальная зависимость волновой функции $2p$-электрона.**

График радиального распределения вероятности для $2p$-электрона (рис. 2.16) имеет вид, сходный с рис. 2.15, с той разницей, что вероятность обнаружения электрона на некотором расстоянии от ядра всегда положительна. Положение максимума на кривой распределения вероятности не зависит от выбора направления. Однако высота этого максимума зависит от направления: она наибольшая, когда радиус-вектор совпадает с направлением оси $x$, и убывает по мере отклонения радиуса-вектора от этого направления.

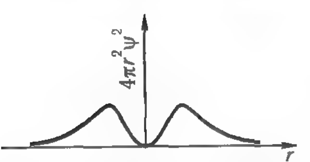



**Рис. 2.16. Радиальное распределение вероятности для $2p$-электрона.**

Такому распределению вероятности обнаружения $2p$-электрона соответствует форма электронного облака, напоминающая двойную грушу или гантель (рис. 2.17).

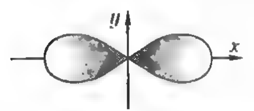



**Рис. 2.17. Схематическое изображение электронного облака $2p$-электрона.**

Как видно, электронное облако сосредоточено вблизи оси $x$, а в плоскости $yz$, перпендикулярной этой оси, электронного облака нет; вероятность обнаружить здесь $2p$-электрон равна нулю.

Рис. 2.17 приближенно передает форму электронного облака не только $2p$-электронов, но также и $p$-электронов третьего и последующих слоев. Но графики радиального распределения вероятности имеют здесь более сложный характер: вместо одного максимума, изображенного в правой части рис. 2.16, на соответствующих кривых появляются два максимума ($3p$-электрон), три максимума ($4p$-электрон) и т. д. При этом наибольший максимум располагается все дальше от ядра.

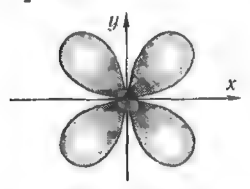



**Рис. 2.18. Схематическое изображение типичного электронного облака $3d$-электрона.**

Еще более сложную форму имеют электронные облака $d$-электронов ($l = 2$). Большинство из них представляют собой «четырехлепестковую» фигуру (рис. 2.18).

Если несколько электронов имеют одинаковые значения и главного, и орбитального квантовых чисел (комбинацию ($n$; $l$)), то говорят, что они относятся к одной *электронной подоболочке, энергетическому подуровню, квантовому подслою*:

> ($n$; $l$) = const — *электронная подоболочка, энергетический подуровень, квантовый подслой.*

Исходя из значений $n$ и $l$, возможны следующие типы электронных подоболочек:

$$1s,\ 2s,\ 2p,\ 3s,\ 3p,\ 3d,\ 4s,\ 4p,\ 4d,\ 4f,\ 5s,\ 5p,\ 5d,\ 5f,\ 5g,\ 6s,\ 6p,\ 6d,\ \ldots$$



Орбитальное квантовое число влияет на энергию электронных подоболочек в многоэлектронных атомах (см. разд. 2.6).

**2.5.3. *Магнитное квантовое число.*** В предыдущих параграфах мы выяснили, что размеры и формы электронных облаков в атоме могут быть не любыми, а только такими, которые соответствуют возможным значениям квантовых чисел $n$ и $l$. Из решения уравнения Шредингера для атома водорода следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого магнитного квантового числа $m_l$.

*Магнитное квантовое число определяет возможные ориентации электронного облака в пространстве.* Число таких ориентаций равно количеству возможных значений магнитного квантового числа, принимающего целочисленные значения, по модулю не превышающие значение орбитального квантового числа:

$$m_l = -l,\ \ldots,\ -2,\ -1,\ 0,\ +1,\ +2,\ \ldots,\ +l.$$

Всего таких значений для конкретного значения орбитального квантового числа $2l + 1$. Это означает, что число возможных ориентаций электронных облаков конкретной электронной подоболочки равно $2l + 1$. Таким образом, для разных значений $l$ число возможных значений $m_l$ различно. Так, для $s$-электронов ($l = 0$) возможно только одно значение $m_l$ ($m_l = 0$); для $p$-электронов ($l = 1$) возможны три различных значения $m_l$ (−1, 0, +1); при $l = 2$ ($d$-электроны) $m_l$ может принимать пять различных значений (−2, −1, 0, +1, +2), при $l = 3$ ($f$-электроны) $m_l$ может принимать семь различных значений (−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3).

Выше отмечалось, что орбитальный момент количества движения электрона представляет собой вектор $\mathbf{L}$, величина которого квантована и определяется значением орбитального квантового числа $l$. Из решения уравнения Шредингера вытекает, что не только величина, но и направление этого вектора, характеризующее пространственную ориентацию электронного облака, не может быть произвольным, т. е. квантовано. Допустимые направления вектора $\mathbf{L}$ и определяются значениями магнитного квантового числа $m_l$.

Набор возможных значений $m_l$ можно пояснить следующим образом. Выберем некоторое направление в пространстве, например, ось $z$ (рис. 2.19).

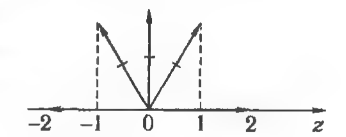



**Рис. 2.19. К возможному набору значений магнитного квантового числа.** Стрелками показаны допустимые направления орбитального момента количества движения.

Каждому направлению вектора заданной длины (в рассматриваемом случае — орбитального момента количества движения) соответствует определенное значение его проекции на ось $z$. Из решения уравнения Шредингера следует, что эти направления могут быть только такими, при которых все проекции вектора $\mathbf{L}$ на ось $z$ равны некоторой величине, умноженной на целые числа (положительные или отрицательные) или нулю. Эти значения и есть значения магнитного квантового числа $m_l$. На рис. 2.19 представлен случай, когда $l = 2$. Здесь $m_l = 2$, если направления оси $z$ и вектора $\mathbf{L}$ совпадают; $m_l = -2$, когда эти направления противоположны; $m_l = 0$, когда вектор $\mathbf{L}$ перпендикулярен оси $z$. Таким образом, магнитное квантовое число может принимать $2l + 1$ значений.

Квантовое число $m_l$ получило название магнитного, поскольку от его значения зависит взаимодействие магнитного поля, создаваемого электроном, с внешним магнитным полем. В отсутствие внешнего магнитного поля энергия электрона в атоме не зависит

от значения $m_l$. В этом случае электроны с одинаковыми значениями $n$ и $l$, но с разными значениями $m_l$ обладают одинаковой энергией. Однако при действии на электрон внешнего магнитного поля энергия электрона в атоме изменяется, так что состояния электрона, различающиеся значением $m_l$, различаются и по энергии. Это происходит потому, что энергия взаимодействия магнитного поля электрона с внешним магнитным полем зависит от величины магнитного квантового числа. Именно поэтому в магнитном поле происходит расщепление некоторых атомных спектральных линий: вместо одной линии в спектре атома появляются несколько (эффект Зеемана).

Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме, и полностью характеризуемая конкретными значениями квантовых чисел $n$, $l$ и $m_l$, называется *пространственной атомной орбиталью* или просто *атомной орбиталью*. Для такой атомной орбитали принято сокращенное обозначение — АО, которым пользуются повсеместно при обсуждении свойств и строения атомов и молекул. Состояние, описываемое АО, условно обозначают в виде квадрата (*квантовой ячейки*) □, в виде окружности ○ или черты ——. Последний способ обозначения используется в настоящем пособии, как наименее громоздкий и позволяющий одновременно указывать относительное значение энергии выбранного состояния. Кроме того, данный способ в настоящее время почти всегда используется при описании свойств молекул. Таким образом,

| ($n$; $l$; $m_l$) = const — *атомная орбиталь, квантовая ячейка.*

В табл. 2.2 представлены данные, иллюстрирующие влияние значений $n$, $l$ и $m_l$ на количество и типы орбиталей на электронных подоболочках.

*Таблица 2.2. Количество и типы орбиталей для отдельных электронных подоболочек*

| Электронная подоболочка | Возможные значения $m_l$ | Количество орбиталей | Условное изображение |
|---|---|---|---|
| 1*s* | 0 | 1 | — |
| 2*p* | −1, 0, +1 | 3 | — — — |
| 3*d* | −2, −1, 0, +1, +2 | 5 | — — — — — |
| 4*f* | −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3, | 7 | — — — — — — — |

Каждая орбиталь характеризуется определенной зависимостью распределения $\psi$-функции в пространстве и знаком, т. е. она, как обычная математическая функция, может быть либо положительной, либо отрицательной в конкретной точке пространства; орбиталь обладает определенной симметрией.

**2.5.4. *Симметрия атомных орбиталей.*** Поскольку $s$-состоянию ($l = 0$) соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m_l = 0$), то любые возможные расположения $s$-электронного облака в пространстве идентичны. Действительно, математическая функция $s$-типа неизменна по отношению к следующим действиям, называемым операциями симметрии: вращению вокруг любой из осей и отражению в любой из плоскостей, проходящих через начало координат. Для нее также характерна неизменность по отношению к инверсии относительно начала координат (рис. 2.20). Все перечисленные операции преобразуют систему саму в себя и оставляют нетронутой по крайней мере одну точку. Поэтому они называются точечными операциями симметрии. Неизменность значений АО в любой точке пространства при преобразованиях (вращение вокруг оси, отражение относительно плоскости, инверсия относительно точки) называется

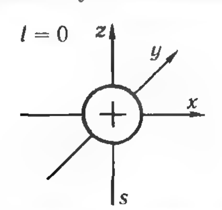



**Рис. 2.20. Ориентация и форма $s$-АО:** $s$-АО симметрична по отношению к основным операциям точечной группы симметрии: вращению, отражению и инверсии.



симметричностью функции. $s$-АО — симметричная функция, так как при любой из операций симметрии, переводящей точку $r_1$ в точку $r_2$, имеет место равенство: $\psi(r_1) = \psi(r_2)$.

На рис. 2.21 изображены АО $p$-симметрии. $p$-Орбитали характеризуются тремя различными значениями $m_l$; в соответствии с этим они располагаются в пространстве тремя способами. При этом три $p$-электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления координатных осей ($x$, $y$ или $z$). Если АО ориентирована вдоль оси $x$, то она называется $p_x$-орбиталью; соответственно определяются названия $p_y$- и $p_z$-орбиталей. Примечательно то, что при положительных значениях каждой из осей декартовой системы координат соответствующая $p$-АО положительна, а при отрицательных — отрицательна. Рассмотрим внимательнее отношение к операциям симметрии $p_x$-АО.

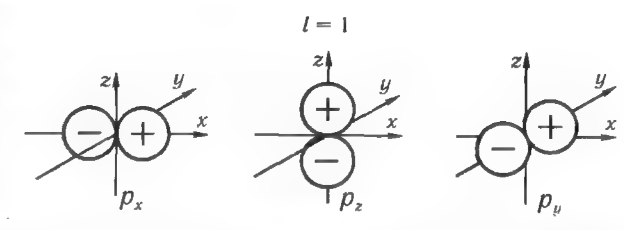



**Рис. 2.21. Ориентация и форма $p$-АО:** АО $p_x$-типа антисимметрична по отношению к операциям вращения вокруг осей $y$ и $z$, отражению в плоскости $yz$ и инверсии относительно начала координат.

По отношению к вращению вокруг оси $x$ АО симметрична, но по отношению к такой же операции симметрии вокруг оси $y$ или $z$ функция меняет знак. То есть в последнем случае АО совпадет со своим первоначальным изображением, если ее умножить на (−1). Значит, $p$-АО симметрична по отношению к вращению вокруг оси $x$ и антисимметрична по отношению к вращению вокруг оси $y$ или $z$. Также видно, что $p$-функция симметрична по отношению к отражению в любой из плоскостей, проходящих через ось $x$, и антисимметрична по отношению к отражению в плоскости $yz$. Данная орбиталь также антисимметрична к операции инверсии относительно начала координат.

Для $d$-орбиталей ($l = 2$) возможно уже пять значений магнитного квантового числа и соответственно пять различных ориентаций $d$-электронных облаков в пространстве (рис. 2.22).

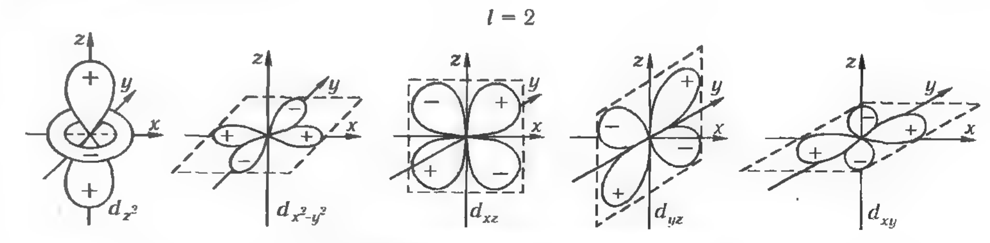



**Рис. 2.22. Ориентация и форма $d$-АО.**

Названия $d$-АО и их симметрия находятся в полном соответствии друг другу. Орбиталь с индексом $xy$ ориентирована вдоль диагонали между осями $x$ и $y$; знак ее в точке пространства с координатами ($x$, $y$, $z$) положителен, если произведение $x \cdot y$ положительно, и наоборот. Аналогично определяется ориентация и значность $d_{xz}$-, $d_{yz}$-АО. Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ ориентирована вдоль осей $x$ и $y$. Она положительна в точках пространства, располагающихся вдоль оси $x$ (как и функция $x^2$, имеющаяся в подстрочном индексе орбитали) и отрицательна вдоль оси $y$ (как $-y^2$). Функция $d_{z^2}$ всегда положительна в точках пространства, располагающихся вдоль оси $z$ (подстрочный индекс $z^2$ в таких точках положителен).

**2.5.5.** ***Спиновое квантовое число.*** Теоретически было показано Дираком, а экспериментально подтверждено исследованиями атомных спектров, что помимо квантовых чисел $n$, $l$ и $m_l$, электрон характеризуется еще одной квантованной величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название спинового квантового числа или просто спина (от английского *spin* — кручение, вращение); спин обычно обозначают буквой $m_s$.

*Спиновое квантовое число отражает наличие у электрона собственного момента движения.* Проекция собственного момента количества движения электрона на избранное направление (например, на ось $z$) и называется спином. Спиновое квантовое число принимает два значения:

$$m_s = +1/2 \text{ или } -1/2.$$

При записи формул и составлении энергетических диаграмм, отражающих состояние электронов в атомах и молекулах, наличие того или иного значения спинового квантового числа указывают стрелкой ↑ или ↓.

Волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме конкретными значениями квантовых чисел $n$, $l$, $m_l$ и $m_s$, называется *спин-орбиталью.* Спин-орбиталь с одним направлением спина называется $\alpha$-спин-орбиталью, а с другим — $\beta$-спин-орбиталью.

$(n;\ l;\ m_l;\ m_s) = \text{const}$ — *атомная спин-орбиталь.*

Например, $3p_x$-орбиталь со спином $+1/2$ может быть обозначена как $3p_x^\alpha$-спин-орбиталь, а $4s$-орбиталь со спином $-1/2$ тогда обозначают как $4s^\beta$-спин-орбиталь.

Четыре квантовых числа — $n$, $l$, $m_l$ и $m_s$ — полностью определяют состояние электрона в атоме.

## 2.6. Распределение электронов в многоэлектронных атомах

Распределение электронов в многоэлектронных атомах основано на трех положениях: принципе минимума энергии, принципе В. Паули и правиле Ф. Хунда.

**2.6.1.** ***Принцип минимума энергии. Правило Клечковского.*** Принцип заключается в том, что

*электрон в первую очередь располагается в пределах электронной подоболочки с наинизшей энергией.*

Очередность подоболочек по энергии определяется с помощью правила Клечковского. Поясним это.

Каждая АО имеет на кривой радиального распределения вероятности нахождения электрона в элементе пространства (говорят — электронной плотности) определенное число максимумов. Всегда присутствует основной максимум. Общее число максимумов в радиальном распределении электронной плотности для конкретной орбитали может быть найдено через ее значения главного и орбитального квантовых чисел:

*число максимумов электронной плотности* АО $= n - l$.

Электронная плотность, которая относится к максимумам, расположенным ближе к ядру, испытывает меньшее экранирующее действие других электронов, и электрон, находясь в этой области пространства, сильнее притягивается к ядру. Поэтому при прочих равных условиях, чем больше максимумов электронной плотности у АО, тем более низкую энергию имеет электрон, описываемый ею. Как показывает рис. 2.23, электронное облако $3s$-электрона в большей степени ($3-0 = 3$ максимума электронной плотности) проникает в область, занятую электронами $K$- и $L$-слоев, и потому экранируется слабее, чем электронное



облако $3p$-электрона ($3 - 1 = 2$ максимума). Следовательно, электрон в состоянии $3s$ будет сильнее притягиваться к ядру и обладать меньшей энергией, чем электрон в состоянии $3p$. Электронное облако $3d$-орбитали практически полностью находится вне области, занятой внутренними электронами, экранируется в наибольшей степени и наиболее слабо притягивается к ядру. Именно поэтому устойчивое состояние атома натрия соответствует размещению внешнего электрона на орбитали $3s$.

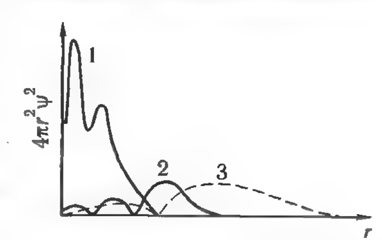



**Рис. 2.23. Радиальное распределения вероятности нахождения электронов в атоме натрия.** 1 — для десяти электронов $K$- и $L$-слоев; 2 — для $3s$-электронов; 3 — для $3p$-электронов.

Таким образом, в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного, но и от орбитального квантового числа. Главное квантовое число определяет здесь лишь некоторую энергетическую зону, в пределах которой точное значение энергии электрона определяется величиной $l$. При этом справедливо *первое правило Клечковского:*

*электрон обладает наинизшей энергией на той электронной подоболочке, где сумма квантовых чисел $n$ и $l$ минимальна*

$$E = \min \text{ при } n + l = \min.$$

В тех случаях, когда сумма $(n + l)$ одинакова для рассматриваемых электронных подоболочек, при распределении электронов используется *второе правило Клечковского:*

*электрон обладает наинизшей энергией на подоболочке с наименьшим значением главного квантового числа*

$$E = \min \text{ при } n = \min, \text{ если } n + l = \text{const}.$$

В соответствии с данными правилами энергетические подуровни в многоэлектронном атоме можно расположить в следующем порядке (табл. 2.3):

*Таблица 2.3. Последовательность заполнения электронных энергетических подуровней в многоэлектронном атоме по правилу Клечковского*

| Энергия | Минимальная ↓ | | | | | | | | | | | Энергии 4$f$- и 5$d$-подуровней близки | | | Энергии 5$f$- и 6$d$-подуровней близки | | | Максимальная |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Подуровень | 1$s$ | 2$s$ | 2$p$ | 3$s$ | 3$p$ | 4$s$ | 3$d$ | 4$p$ | 5$s$ | 4$d$ | 5$p$ | 6$s$ | 4$f$ | 5$d$ | 6$p$ | 7$s$ | 5$f$ | 6$d$ | 7$p$ |
| $n$ | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 5 | 4 | 5 | 6 | 4 | 5 | 6 | 7 | 5 | 6 | 7 |
| $l$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 3 | 2 | 1 | 0 | 3 | 2 | 1 |
| $n+l$ | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 | 7 | 8 | 8 | 8 |

**2.6.2.** ***Принцип Паули.*** Данный принцип состоит в том, что

*в атоме не может быть электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.*

Вспомним, что электрон может характеризоваться только одним набором 4-х квантовых чисел ($n$, $l$, $m_l$ и $m_s$), а одной пространственной атомной орбитали (АО) соответствует состояние с фиксированными значениями 3-х квантовых чисел ($n$, $l$, $m_l$). Тогда по принципу Паули для конкретной АО возможно лишь столько состояний электрона, сколько различных значений возможно для четвертого квантового числа $m_s$. Для последнего возможны лишь два значения. *Поэтому максимальное количество электронов для одной* АО — 2. Соответствие электронов конкретной АО на энергетических диаграммах отображается в виде стрелок на условном обозначении орбитали: ↑ и ↑↓. Два таких электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными

спинами, называются *спаренными*, в отличие от одиночного (т. е. *неспаренного*) электрона, занимающего какую-либо орбиталь.

Пользуясь принципом Паули, подсчитаем, какое максимальное число электронов может находиться на различных энергетических подуровнях и уровнях в атоме. При $l = 0$, т. е. на $s$-подуровне, магнитное квантовое число тоже равно нулю. Следовательно, на $s$-подуровне имеется всего одна орбиталь. Как указывалось выше, на каждой атомной орбитали размещается не более двух электронов, спины которых противоположно направлены. Итак, максимальное число электронов на $s$-подуровне каждой электронной оболочки равно 2. При $l = 1$ ($p$-подуровень) возможны уже три различных значения магнитного квантового числа (−1, 0, +1). Следовательно, на $p$-подуровне имеется три орбитали, каждая из которых может быть занята не более чем двумя электронами. Всего на $p$-подуровие может разместиться 6 электронов. Подуровень $d$ ($l = 2$) состоит из пяти орбиталей, соответствующих пяти разным значениям $m_l$; здесь максимальное число электронов равно 10.

| ⇅ | ⇅ ⇅ ⇅ | ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ |
|---|---|---|
| $N_{s,\max} = 2$ | $N_{p,\max} = 6$ | $N_{d,\max} = 10$ |

Первый энергетический уровень ($K$-слой, $n = 1$) содержит только $s$-подуровень, второй энергетический уровень ($L$-слой, $n = 2$) состоит из $s$- и $p$-подуровней и т. д. Учитывая это, составим таблицу максимального числа электронов, размещающихся на различных энергетических уровнях (в электронных оболочках) (табл. 2.4).

*Таблица 2.4. Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях*

| Энергетический уровень | Энергетический подуровень | Возможные значения магнитного квантового числа $m$ | Число орбиталей | | Максимальное число электронов | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | в подуровне | в уровне | на подуровне | на уровне |
| $K$ ($n = 1$) | $s$ ($l = 0$) | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| $L$ ($n = 2$) | $s$ ($l = 0$) | 0 | 1 | 4 | 2 | 8 |
| | $p$ ($l = 1$) | −1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| $M$ ($n = 3$) | $s$ ($l = 0$) | 0 | 1 | 9 | 2 | 18 |
| | $p$ ($l = 1$) | −1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| | $d$ ($l = 2$) | −2, −1, 0, +1, +2 | 5 | | 10 | |
| $N$ ($n = 4$) | $s$ ($l = 0$) | 0 | 1 | 16 | 2 | 32 |
| | $p$ ($l = 1$) | −1, 0, +1 | 3 | | 6 | |
| | $d$ ($l = 2$) | −2, −1, 0, +1, +2 | 5 | | 10 | |
| | $f$ ($l = 3$) | −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3 | 7 | | 14 | |

Максимальное количество электронов в оболочке можно получить суммированием числа электронов на подоболочках, учитывая арифметическую прогрессию (суммирование идет по $l$ = от 0 до $n - 1$):

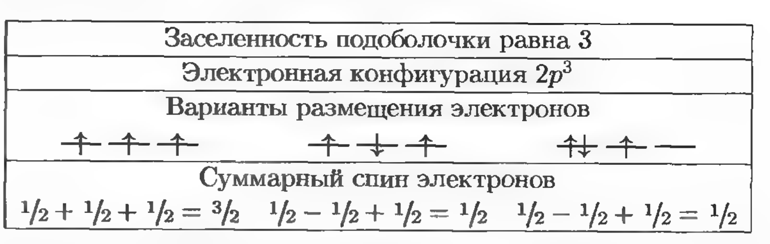
$$\sum 2(2l+1) = 4\sum l + \sum 2 = 4\frac{[0 + 1(n-1)]}{2}n + 2n = 2n^2.$$

**2.6.3. *Правило Хунда.*** Это правило определяет порядок размещения электронов в пределах одной электронной подоболочки для наиболее устойчивого состояния атома. Оно гласит:

*в наиболее устойчивом состоянии атома электроны размещаются в пределах электронной подоболочки так, чтобы их суммарный спин был максимален.*

Например, на $2p$-подоболочке 3 электрона могут разместиться различным образом:





| Заселенность подоболочки равна 3 | | |
|---|---|---|
| Электронная конфигурация $2p^3$ | | |
| Варианты размещения электронов | | |
| ↑ ↑ ↑ | ↑ ↓ ↑ | ⇅ ↑ — |
| Суммарный спин электронов | | |
| $1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ | $1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$ | $1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$ |

Но только в первом случае, когда каждой АО соответствует электрон со спином $+1/2$, достигается максимальный суммарный спин. Значит, это и есть энергетически самое выгодное состояние системы.

Правило Хунда не запрещает другого распределения электронов в пределах электронной подоболочки. Состояния атома с меньшими, по сравнению с максимальным, значениями суммарного спина электронов будут энергетически менее выгодными и, в отличие от первого, называемого *основным*, будут относиться к *возбужденным состояниям*. В приведенном примере для атома азота представлены одно основное и два возбужденных состояния.

**2.6.4. *Способы записи электронных конфигураций атомов и ионов.*** В зависимости от преследуемой цели практикуются различные способы записи электронных конфигураций атомов и ионов.

**Электронные оболочки.** Наиболее простой способ — запись по электронным оболочкам. При этом указываются заряд ядра и количество электронов на каждой электронной оболочке по мере увеличения ее номера. Например, для атома азота и его иона $N^+$ электронная конфигурация по оболочкам выглядит так:

$_7$N (+7) ) 2 ) 5 $\qquad$ $_7$N$^+$ (+7) ) 2 ) 4 .

Как было показано ранее, максимальное число электронов на $n$-й электронной оболочке равно $2n^2$. Тода на 1-й оболочке может разместиться максимум 2 электрона, а на второй не более 8. Однако у атома азота всего 7 электронов (общее число электронов в атоме равно заряду ядра), поэтому на 2-й оболочке разместятся остальные $7 - 2 = 5$ электронов. В положительно заряженном ионе азота заряд ядра превышает суммарный заряд электронов на +1, поэтому число электронов в данном ионе на 1 меньше, чем в атоме. При этом удаляют электрон с внешней электронной оболочки.

**Электронные оболочки и подоболочки.** Этот метод записи электронных конфигураций используют наиболее часто. Номер электронной оболочки (главное квантовое число) указывают цифрой, а тип подоболочки (орбитальное квантовое число) — буквой $s$, $p$, $d$ или $f$. Количество электронов указывается цифрой справа вверху у символа подоболочки. Для атома и иона азота данная запись имеет следующий вид:

$$_7\mathrm{N}\ \ 1s^2 2s^2 2p^3 \qquad _7\mathrm{N}^+\ \ 1s^2 2s^2 2p^2.$$

В соответствии с максимальной возможной заселенностью $s$-подоболочек, равной 2, первые четыре электрона полностью заполняют 1-ю и 2-ю $s$-подоболочки. Оставшиеся электроны размещаются на $p$-подоболочке.

**Электронные оболочки, подоболочки и заселенность орбиталей.** При обсуждении валентности атомов и ионов, изучении природы химической связи, исследовании магнитных и других свойств атомов, молекул или их ионов применяют способ записи по электронным оболочкам, подоболочкам с указанием заселенности орбиталей электронами. Опираясь на запись электронных конфигураций по оболочкам и подоболочкам, в данном способе учитывают максимальное

количество орбиталей (АО) электронной подоболочки и производят размещение электронов среди них в соответствии с правилом Хунда. Для атома и иона азота такая запись осуществляется следующим образом. Записывается электронная конфигурация по оболочкам и подоболочкам, но не в строку, как прежде, а в столбец. Причем электронные подоболочки записываются снизу вверх по мере увеличения энергии. Затем справа от записанной электронной конфигурации горизонтальными линиями указывают формальное расположение энергетических уровней АО. Уровней указывается столько, сколько АО имеется на данной электронной подоболочке. Наконец, стрелками указываются размещаемые по АО электроны (на основе положений настоящего раздела). Для нашего примера это будет выглядеть так:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $2p^3$ | ↑ ↑ ↑ | | $2p^2$ | ↑ ↑ — |
| | $2s^2$ | ↑↓ | | $2s^2$ | ↑↓ |
| $_7$N | $1s^2$ | ↑↓ | $_7$N$^+$ | $1s^2$ | ↑↓ |

**2.6.5.** ***Электронные конфигурации атомов и ионов элементов периодической системы.*** Первоначально в таблице периодической системы Д. И. Менделеева (1869 г.) элементы были расположены на основании их атомных масс и химических свойств. В действительности оказалось, что решающий фактор при этом — не атомная масса, а заряд ядра и, соответственно, число электронов в нейтральном атоме. Применение трех положений, определяющих распределение электронов в многоэлектронных атомах, позволяет объяснить оболочечную структуру атомов и принципы построения таблицы периодической системы элементов (ПС).

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному возможному значению его энергии. Любое другое его состояние является возбужденным, неустойчивым: из него электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией. Поэтому в невозбужденном атоме водорода (заряд ядра $Z = 1$) единственный электрон находится в самом низком из возможных энергетических состояний, т. е. на $1s$-подуровне. Электронную конфигурацию атома водорода можно записать как $1s^1$ или представить схемой:

H $1s^1$ ↑ .

В атоме гелия ($Z = 2$) второй электрон также находится в состоянии $1s$. Его электронная конфигурация ($1s^2$) изображается схемой:

He $1s^2$ ↑↓ .

У этого элемента заканчивается заполнение ближайшего к ядру $K$-слоя и тем самым завершается построение первого периода системы элементов.

У следующего за гелием элемента — лития ($Z = 3$) третий электрон уже не может разместиться на орбитали $K$-слоя: это противоречило бы принципу Паули. Поэтому он занимает $s$-состояние второго энергетического уровня конфигурация записывается формулой $1s^2 2s^1$, что соответствует схеме:

| | | |
|---|---|---|
| | $2p$ | — — — |
| | $2s^2$ | ↑ |
| Li | $1s^2$ | ↑↓ . |

Число и взаимное расположение энергетических подуровней на последней схеме показывает, что: 1) электроны в атоме лития расположены на двух энергетических уровнях, причем первый из них состоит из одного подуровня ($1s$) и целиком заполнен; 2) второй — внешний — энергетический уровень соответствует более высокой энергии и состоит из двух подуровней ($2s$ и $2p$); 3) $2s$-подуровень включает одну орбиталь, на которой в атоме лития находится один электрон;



4) $2p$-подуровень включает три энергетически равноценные орбитали, которым соответствует более высокая энергия, чем энергия, отвечающая $2s$-орбитали; в невозбужденном атоме лития $2p$-орбитали остаются незанятыми.

В дальнейшем на электронных схемах мы для упрощения будем указывать только неполностью занятые энергетические уровни. В соответствии с этим, строение электронной оболочки атома следующего элемента второго периода — бериллия ($Z = 4$) — выражается схемой:

| | | |
|---|---|---|
| | $2p$ | — — — |
| Be | $2s$ | ↑↓ |

или формулой $1s^2 2s^2$. Таким образом, как и в первом периоде, построение второго периода начинается с элементов, у которых впервые появляются $s$-электроны нового электронного слоя. Вследствие сходства в структуре внешнего электронного слоя такие элементы проявляют много общего и в своих химических свойствах. Поэтому их принято относить к общему семейству *s-элементов*.

Элементы, у атомов которых последней заполняющейся электронной подоболочкой является $s$-подоболочка, называются $s$-элементами. Так Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra относятся к $s$-элементам. Аналогичным образом выделяются $p$-, $d$- и $f$-элементы.

Электронная структура атома следующего за бериллием элемента — бора ($Z = 5$) изобразится схемой:

| | | |
|---|---|---|
| | $2p^1$ | ↑ — — |
| B | $2s^2$ | ↑↓ |

и может быть выражена формулой $1s^2 2s^2 2p^1$.

При увеличении заряда ядра еще на единицу, т. е. при переходе к углероду ($Z = 6$), число электронов на $2p$-подуровне возрастает до 2: электронное строение атома углерода выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако этой формуле могла бы соответствовать любая из трех схем:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $2p^2$ | ↑↓ — — | |
| C | $2s^2$ | ↑↓ | (1) |
| | $2p^2$ | ↑ ↓ — | |
| C | $2s^2$ | ↑↓ | (2) |
| | $2p^2$ | ↑ ↑ — | |
| C | $2s^2$ | ↑↓ | (3) |

Согласно схеме (1), оба $2p$-электрона в атоме углерода занимают одну и ту же орбиталь, т. е. их магнитные квантовые числа одинаковы, а направления спинов противоположны; схема (2) означает, что $2p$-электроны занимают разные орбитали (т. е. обладают различными значениями $m$) и имеют противоположно направленные спины; наконец, из схемы (3) следует, что двум $2p$-электронам соответствуют разные орбитали, а спины этих электронов направлены одинаково. Анализ атомного спектра углерода показывает, что для невозбужденного атома углерода правильна именно последняя схема, соответствующая наибольшему возможному значению суммарного спина атома (для схем атома углерода (1) и (2) эта сумма равна нулю, а для схемы (3) равна единице). Такой порядок размещения электронов в атоме углерода представляет собой новый пример из общей закономерности, выражаемой правилом Хунда. С физической точки зрения такое распределение электронов соответствует удалению друг от друга и

понижению энергии их взаимного отталкивания. В результате система переходит в наиболее выгодное энергетическое состояние.

Аналогично получается схема электронного строения для атома следующего элемента — азота ($Z = 7$):

$2p^3$ ↑ ↑ ↑
N $2s^2$ ↑↓

Этой схеме соответствует формула $1s^2 2s^2 2p^3$.

Теперь, когда каждая из $2p$-орбиталей занята одним электроном, начинается попарное размещение электронов на $2p$-орбиталях. Атому кислорода ($Z = 8$) соответствует формула электронного строения $1s^2 2s^2 2p^4$ и следующая схема:

$2p^4$ ↑↓ ↑ ↑
O $2s^2$ ↑↓

У атома фтора ($Z = 9$) появляется еще один $2p$-электрон. Его электронная структура выражается, следовательно, формулой $1s^2 2s^2 p^5$ и схемой:

$2p^5$ ↑↓ ↑↓ ↑
F $2s^2$ ↑↓

Наконец, у атома неона ($Z = 10$) заканчивается заполнение $2p$-подуровня, а тем самым заполнение второго энергетического уровня ($L$-слоя) и построение второго периода системы элементов:

$2p^6$ ↑↓ ↑↓ ↑↓
Ne $2s^2$ ↑↓

Таким образом, начиная с бора ($Z = 5$) и заканчивая неоном ($Z = 10$), происходит заполнение $p$-подуровня внешнего электронного слоя; элементы этой части второго периода относятся, следовательно, к семейству *p-элементов*.

Атомы натрия ($Z = 11$) и магния ($Z = 12$) подобно первым элементам второго периода — литию и бериллию — содержат во внешнем слое соответственно один и два $s$-электрона. Их строению отвечают электронные формулы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (натрий) и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ (магний) и следующие схемы:

$3d$ — — — — —
$3p$ — — —
Na $3s^1$ ↑

$3d$ — — — — —
$3p$ — — —
Mg $3s^2$ ↑↓

Далее, начиная с алюминия ($Z = 13$), происходит заполнение подуровня $3p$. Оно заканчивается у благородного газа аргона ($Z = 18$), электронное строение которого выражается схемой:

$3d$ — — — — —
$3p^6$ ↑↓ ↑↓ ↑↓
Ar $3s^2$ ↑↓

и формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Таким образом, третий период, подобно второму, начинается с двух $s$-элементов, за которыми следует шесть $p$-элементов. Структура внешней электронной оболочки соответствующих элементов второго и третьего периодов оказывается,



следовательно, аналогичной. Так, у атомов лития и натрия на внешней электронной оболочке находится по одному $s$-электрону, у атомов азота и фосфора — по два $s$- и по три $p$-электрона и т. д. Иначе говоря, с увеличением заряда ядра электронная структура внешних электронных оболочек атомов периодически повторяется. Ниже мы увидим, что это справедливо и для элементов последующих периодов. Отсюда следует, что расположение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов. Но электронное строение атомов определяется зарядом их ядер и, в свою очередь, определяет свойства элементов и их соединений. В этом и состоит сущность периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра их атомов, выражаемой периодическим законом.

Продолжим рассмотрение электронного строения атомов. Мы остановились на атоме аргона, у которого целиком заполнены $3s$- и $3p$-подуровни, но остаются незанятыми все орбитали $3d$-подуровня. Однако у следующих за аргоном элементов — калия ($Z = 19$) и кальция ($Z = 20$) — заполнение третьей электронной оболочки временно прекращается и начинает формироваться $s$-подуровень четвертой оболочки: электронное строение атома калия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, атома кальция — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ и следующими схемами:

$4s^1$ ↑
$3d$ — — — — —
$3p^6$ ↑↓ ↑↓ ↑↓
K $3s^2$ ↑↓

$4s^2$ ↑↓
$3d$ — — — — —
$3p^6$ ↑↓ ↑↓ ↑↓
Ca $3s^2$ ↑↓

Причина такой последовательности заполнения электронных энергетических подуровней заключается в следующем. Как уже указывалось, энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется значениями не только главного, но и орбитального квантового числа. Так же была указана последовательность расположения энергетических подуровней, отвечающая возрастанию энергии электрона (табл. 2.3). Как показывает табл. 2.3, подуровень $4s$ характеризуется более низкой энергией, чем подуровень $3d$, что связано с более сильным экранированием $d$-электронов в сравнении с $s$-электронами. В соответствии с этим размещение внешних электронов в атомах калия и кальция на $4s$-подуровне соответствует наиболее устойчивому состоянию этих атомов. Электронное строение атомов калия и кальция соответствует правилу Клечковского. Действительно, для $3d$-орбиталей ($n = 3$, $l = 2$) сумма $(n + l)$ равна 5, а для $4s$-орбитали ($n = 4$, $l = 0$) — равна 4. Следовательно, $4s$-подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$, что в действительности и происходит.

Итак, у атома кальция завершается построение $4s$-подуровня. Однако при переходе к следующему элементу — скандию ($Z = 21$) — возникает вопрос: какой из подуровней с одинаковой суммой $(n + l)$ — $3d$ ($n = 3$, $l = 2$), $4p$ ($n = 4$, $l = 1$) или $5s$ ($n = 5$, $l = 0$) — должен заполняться? В подобных случаях порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется вторым правилом Клечковского, согласно которому при одинаковых значениях суммы $(n + l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа $n$. В соответствии с этим правилом в случае $(n + l) = 5$ сначала должен заполняться подуровень $3d$ ($n = 3$), затем —

подуровень $4p$ ($n = 4$) и, наконец, подуровень $5s$ ($n = 5$). У атома скандия, следовательно, должно начинаться заполнение $3d$-орбиталей, так что его электронное строение соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ и схеме:

$4s^2$ ↑↓
$3d^1$ ↑ — — — —
$3p^6$ ↑↓ ↑↓ ↑↓
Sc $3s^2$ ↑↓

В формулах электронных конфигураций принято сначала последовательно записывать все состояния с данным значением $n$, а затем уже переходить к состояниям с более высоким значением $n$. Поэтому порядок записи не всегда совпадает с порядком заполнения энергетических подуровней. Так, в записи электронной формулы атома скандия подуровень $d$ помещен раньше подуровня $4s$, хотя заполняются эти подуровни в обратной последовательности.

Заполнение $3d$-подуровня продолжается и у следующих за скандием элементов — титана, ванадия и т. д. — и полностью заканчивается у цинка ($Z = 30$), строение атома которого выражается схемой:

$4s^2$ ↑↓
$3d^{10}$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
$3p^6$ ↑↓ ↑↓ ↑↓
Zn $3s^2$ ↑↓

что соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Десять *d-элементов*, начиная со скандия и кончая цинком, принадлежат к *переходным элементам*. Особенность построения электронных оболочек этих элементов по сравнению с предшествующими ($s$- и $p$-элементами) заключается в том, что при переходе к каждому последующему $d$-элементу новый электрон появляется не на внешней ($n = 4$), а на второй снаружи ($n = 3$) электронной оболочке. У атомов всех переходных элементов внешняя электронная оболочка образована двумя $s$-электронами. Существуют $d$-элементы (например, хром, молибден, элементы подгруппы меди), у атомов которых во внешнем электронном слое имеется только один $s$-электрон. Причины этих отклонений от «типичного» порядка заполнения электронных энергетических подуровней рассмотрены в конце раздела. В связи с этим важно отметить, что химические свойства элементов в первую очередь определяются структурой внешней электронной оболочки их атомов и лишь в меньшей степени зависят от строения предшествующих (внутренних) электронных оболочек. Поэтому химические свойства $d$-элементов с увеличением атомного номера изменяются не так резко, как свойства $s$- и $p$-элементов. Все $d$-элементы принадлежат к металлам, тогда как заполнение внешнего $p$-подуровня приводит к переходу от металла к типичному неметаллу и, наконец, к благородному газу.

После заполнения $3d$-подуровня ($n = 3$, $l = 2$) электроны, в соответствии со вторым правилом Клечковского, занимают подуровень $4p$ ($n = 4$, $l = 1$), возобновляя тем самым построение $N$-слоя. Этот процесс начинается у атома галлия ($Z = 31$) и заканчивается у атома криптона ($Z = 36$), электронное строение которого выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Как и атомы предшествующих благородных газов — неона и аргона, атом криптона характеризуется структурой внешней электронной оболочки $ns^2np^6$, где $n$ — главное квантовое число (неон — $2s^2 2p^6$, аргон — $3s^2 3p^6$, криптон — $4s^2 4p^6$).

Начиная с рубидия, заполняется $5s$-подуровень; это тоже соответствует второму правилу Клечковского. У атома рубидия ($Z = 37$) появляется характерная для щелочных металлов структура с одним $s$-электроном во внешнем электрон-



ном слое. Тем самым начинается построение нового — пятого — периода системы элементов. При этом, как и при построении четвертого периода, остается незаполненным $d$-подуровень предвнешней электронной оболочки. Напомним, что на четвертой электронной оболочке имеется уже и $f$-подоболочка, заполнения которой в пятом периоде тоже не происходит.

У атома стронция ($Z = 38$) подуровень $5s$ занят двумя электронами, после чего происходит заполнение $4d$-подуровня, так что следующие десять элементов — от иттрия ($Z = 39$) до кадмия ($Z = 48$) — принадлежат к переходным $d$-элементам. Затем от индия до благородного газа ксенона расположены шесть $p$-элементов, которыми и завершается пятый период. Таким образом, четвертый и пятый периоды по своей структуре оказываются вполне аналогичными.

Шестой период, как и предыдущие, начинается с двух $s$-элементов (цезий и барий), которыми завершается заполнение орбиталей с суммой $(n + l)$, равной 6. Теперь, в соответствии с правилами Клечковского, должен заполняться подуровень $4f$ ($n = 4$, $l = 3$) с суммой $(n + l)$, равной 7, и с наименьшим возможным при этом значении главного квантового числа. На самом же деле у лантана ($Z = 57$), расположенного непосредственно после бария, появляется не $4f$-, а $5d$-электрон, так что его электронная структура соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Однако уже у следующего за лантаном элемента церия ($Z = 58$), действительно, начинается застройка подуровня $4f$, на который переходит и единственный $5d$-электрон, имевшийся в атоме лантана; в соответствии с этим электронная структура атома церия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$. Таким образом, отступление от второго правила Клечковского, имеющее место у лантана, носит временный характер: начиная с церия, происходит последовательное заполнение всех орбиталей $4f$-подуровня. Расположенные в этой части шестого периода четырнадцать лантаноидов относятся к *f-элементам* и близки по свойствам к лантану. Характерной особенностью построения электронных оболочек их атомов является то, что при переходе к последующему $f$-элементу новый электрон занимает место не во внешнем ($n = 6$) и не в предшествующем ($n = 5$), а в еще более глубоко расположенном, третьем снаружи электронном слое ($n = 4$).

Благодаря отсутствию у атомов лантаноидов существенных различий в структуре внешней и предвнешней электронных оболочек, все лантаноиды проявляют большое сходство в химических свойствах.

Заполнение $5d$-подуровня, начатое у лантана, возобновляется у гафния ($Z = 72$) и заканчивается у ртути ($Z = 80$). После этого, как и в предыдущих периодах, располагаются шесть $p$-элементов. Здесь происходит построение $6p$-подуровня: оно начинается у таллия ($Z = 81$) и заканчивается у благородного газа радона ($Z = 86$), которым и завершается шестой период.

Седьмой, пока незавершенный период системы элементов, построен аналогично шестому. После двух $s$-элементов (франций и радий) и одного $d$-элемента (актиний) здесь расположено 14 $f$-элементов, свойства которых проявляют известную близость к свойствам актиния. Эти элементы, начиная с тория ($Z = 90$) и кончая элементом 103 — лоуренсием, обычно объединяют под общим названием актиноидов. Непосредственно за актиноидами расположены $d$-элементы от дубния ($Z = 104$) до мейтнерия ($Z = 109$), которые и завершают известную пока часть периодической системы элементов.

Распределение электронов по энергетическим уровням (электронным оболочкам) в атомах всех известных химических элементов приведено в периодической системе элементов, помещенной в приложении.

Следует иметь в виду, что правила Клечковского не отражают частных особенностей электронной структуры атомов некоторых элементов. Например, при

переходе от атома никеля ($Z = 28$) к атому меди ($Z = 29$) число $3d$-электронов увеличивается не на один, а сразу на два за счет «проскока» одного из $4s$-электронов на подуровень $3d$. Таким образом, электронное строение атома меди выражается формулой $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$. Аналогичный «проскок» электрона с внешнего $s$- на $d$-подуровень предыдущего слоя происходит и в атомах аналогов меди — серебра и золота. Это явление связано с повышенной энергетической устойчивостью электронных структур, отвечающих полностью занятым энергетическим подуровням (см. разд. 3.4.3). Переход электрона в атоме меди с подуровня $4s$ на подуровень $3d$ (и аналогичные переходы в атомах серебра и золота) приводит к образованию целиком заполненного $d$-подуровня и поэтому оказывается энергетически выгодным.

Как будет показано в разд. 3.4.3, повышенной энергетической устойчивостью обладают и электронные конфигурации с ровно наполовину заполненным подуровнем (например, структуры, содержащие три $p$-электрона во внешнем слое, пять $d$-электронов в предвнешнем слое или семь $f$-электронов в еще более глубоко расположенном слое). Этим объясняется «проскок» одного $4s$-электрона в атоме хрома ($Z = 24$) на $d$-подуровень, в результате которого атом хрома приобретает устойчивую электронную конфигурацию ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$) с ровно наполовину заполненным $3d$-подуровнем; аналогичный переход $5s$-электрона на $4d$-подуровень происходит и в атоме молибдена ($Z = 42$).

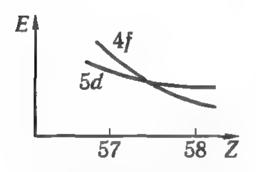



**Рис. 2.24. Зависимость энергии $4f$- и $5d$-электронов от заряда ядра $Z$.**

Упомянутые выше нарушения «типичного» порядка заполнения энергетических состояний в атомах лантана (появление $5d$-, а не $4f$-электрона) и церия (появление сразу двух $4f$-электронов) и аналогичные особенности в построении электронных структур атомов элементов седьмого периода объясняются следующим. При увеличении заряда ядра электростатическое притяжение к ядру электрона, находящегося на данном энергетическом подуровне, становится более сильным, и энергия электрона уменьшается. При этом энергия электронов, находящихся на разных подуровнях, изменяется неодинаково, поскольку по отношению к этим электронам заряд ядра экранируется в разной степени. В частности, энергия $4f$-электронов уменьшается с ростом заряда ядра более резко, чем энергия $5d$-электронов (см. рис. 2.24).

Поэтому оказывается, что у лантана ($Z = 57$) энергия $5d$-электронов ниже, а у церия ($Z = 58$) выше, чем энергия $4f$-электронов. В соответствии с этим, электрон, находившийся у лантана на подуровне $5d$, переходит у церия на подуровень $4f$.

Последовательное заполнение электронами электронных подоболочек показывает, что элементы одних и тех же подгрупп ПС имеют близкие электронные конфигурации внешних электронных подоболочек. Эти конфигурации отличаются, в основном, значением главного квантового числа (номером электронной оболочки). Запишем электронную конфигурацию, обобщающую электронные конфигурации всех атомов из таблицы периодической системы с полностью заполненными (говорят — «закрытыми») электронными подоболочками:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Конфигурация | $1s^2$ | $2s^2$ | $2p^6$ | $3s^2$ | $3p^6$ | $4s^2$ | $3d^{10}$ | $4p^6$ | $5s^2$ | $4d^{10}$ |
| Атом | He | Be | Ne | Mg | Ar | Ca | Zn | Kr | Sr | Cd |
| Конфигурация | $5p^6$ | $6s^2$ | $5d^1$ | $4f^{14}$ | $5d^{10}$ | $6p^6$ | $7s^2$ | $6d^1$ | $5f^{14}$ | $6d^7$ |
| Атом | Xe | Ba | La | Lu | Hg | Rn | Ra | Ac | Lr | Mt |

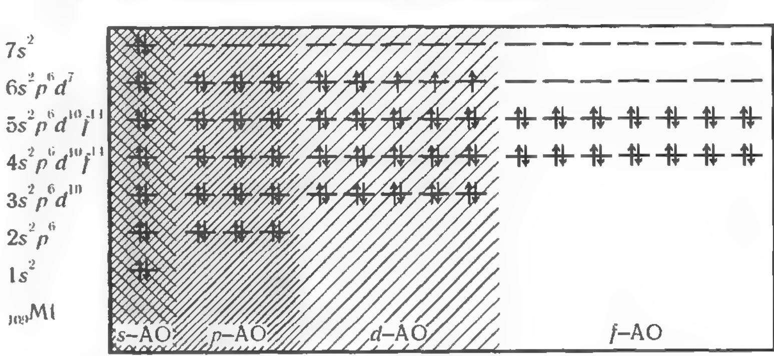


Обобщенная конфигурация записана в порядке заполнения электронных подоболочек электронами в нейтральных атомах. Одновременно приведены и электронные конфигурации трех атомов с незаполненными полностью («открытыми») подоболочками: La, Ac и Mt. Последнее связано с тем, что после La и Ac изменяется привычный порядок заполнения электронных подоболочек, а Mt — последний тяжелый известный элемент. Отсюда, например, видно, что элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra имеют одинаковую электронную конфигурацию $ns^2$ внешних электронных подоболочек. Поэтому они располагаются в одной подгруппе ПС.

В заключение напишем полную электронную конфигурацию в основном состоянии атома мейтнерия с указанием электронных оболочек, подоболочек и заселенности орбиталей электронами. Мейтнерий является $d$-элементом:

$$_{109}\mathrm{Mt}\ 1s^22s^2p^63s^2p^6d^{10}4s^2p^6d^{10}f^{14}5s^2p^6d^{10}f^{14}6s^2p^6d^77s^2$$

или




В последней записи электронная конфигурация представлена по электронным оболочкам: все подоболочки с одним и тем же значением главного квантового числа сгруппированы вместе. Выделены различной заливкой $s$-, $p$-, $d$- и $f$-электронные подоболочки всех энергетических уровней. Приведенная схема расположения электронных оболочек, подоболочек и орбиталей справедлива для атомов и ионов любого элемента периодической системы.

Глава 3

# ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Д. И. Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами существует закономерная связь, объединяющая их в единое целое, и пришел к заключению, что в основу систематики элементов должна быть положена их относительная атомная масса. Расположив все элементы в порядке возрастающих атомных масс, он обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что, таким образом, в ряду элементов многие их свойства периодически повторяются. Эта закономерность получила свое выражение в периодическом законе, который Менделеев формулировал следующим образом (1869 г.):

> *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*

Чтобы познакомиться с найденной Менделеевым закономерностью, выпишем подряд по возрастающей атомной массе первые 20 элементов. Под символом каждого элемента поместим его округленную атомную массу и формулу его кислородного соединения, отвечающего наибольшей валентности элемента по кислороду:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H<br>водород<br>1<br>$H_2O$ | He<br>гелий<br>4<br>— | Li<br>литий<br>6,9<br>$Li_2O$ | Be<br>бериллий<br>9<br>BeO | B<br>бор<br>10,8<br>$B_2O_3$ | C<br>углерод<br>12<br>$CO_2$ | N<br>азот<br>14<br>$N_2O_5$ | O<br>кислород<br>16<br>— | F<br>фтор<br>19<br>$F_2O$ | Ne<br>неон<br>20,2<br>— |
| Na<br>натрий<br>23<br>$Na_2O$ | Mg<br>магний<br>24,3<br>MgO | Al<br>алюминий<br>27<br>$Al_2O_3$ | Si<br>кремний<br>28,4<br>$SiO_2$ | P<br>фосфор<br>31<br>$P_2O_5$ | S<br>сера<br>32,4<br>$SO_3$ | Cl<br>хлор<br>35,5<br>$Cl_2O_7$ | Ar<br>аргон<br>39,9<br>— | K<br>калий<br>39,1<br>$K_2O$ | Ca<br>кальций<br>40.1<br>CaO |

В этом ряду сделано исключение только для калия, который должен был бы стоять впереди аргона. Как следует из разд. 2.2.1, это исключение находит полное оправдание в современной теории строения атома. Не останавливаясь на водороде и гелии, посмотрим, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов.

Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обычной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными неметаллическими свойствами, проявляющий, однако, некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный неметалл. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными свойствами неметалла; кислород — типичный неметалл; наконец, седьмой элемент фтор — самый активный из неметаллов, принадлежащий к группе галогенов.

Таким образом, металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место





неметаллическим свойствам, которые наиболее сильно проявляются у фтора. В то же время по мере увеличения атомной массы валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с лития, увеличивается на единицу для каждого следующего элемента (единственное исключение из этой закономерности представляет фтор, валентность которого по кислороду равна единице; это связано с особенностями строения атома фтора, которые будут рассмотрены в последующих главах).

Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовал бы элемент с еще более ярко выраженными неметаллическими свойствами. В действительности же следующий за фтором элемент — неон представляет собой благородный газ, не соединяющийся с другими элементами и не проявляющий ни металлических, ни неметаллических свойств.

За неоном идет натрий — одновалентный металл, похожий на литий. С ним как бы вновь возвращаемся к уже рассмотренному ряду. Действительно, за натрием следует магний — аналог бериллия: потом алюминий, хотя и металл, а не неметалл, как бор, но тоже трехвалентный, обнаруживающий некоторые неметаллические свойства. После него идут кремний — четырехвалентный неметалл, во многих отношениях сходный с углеродом; пятивалентный фосфор, по химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными неметаллическими свойствами; хлор — очень энергичный неметалл, принадлежащий к той же группе галогенов, что и фтор, благородный газ аргон.

Если проследить изменение свойств всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых шестнадцати (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном опять идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом, *изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер.* Через определенное число элементов происходит как бы возврат назад, к исходным свойствам, после чего в известной мере вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, но с некоторыми качественными и количественными различиями.

## 3.1. Периодическая система элементов

Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из восьми элементов от лития до неона или от натрия до аргона, называются *периодами.* Если напишем эти два периода один под другим так, чтобы под литием находился натрий, а под неоном — аргон, то получим следующее расположение элементов:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |

При таком расположении в вертикальные столбцы попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например, литий и натрий, бериллий и магний и т. д.

Разделив все элементы на периоды и располагая один период под другим так, чтобы сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы приходились друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им *периодической системой элементов по группам и рядам.* Эта таблица в современном виде, дополненная открытыми уже после Менделеева элементами, приведена в приложении. Она состоит из десяти горизонтальных рядов и восьми вертикальных столбцов, или *групп,* в которых один под другим размещены сходные между собой элементы.

Обратим вначале внимание на расположение элементов в горизонтальных рядах. В первом ряду стоят только два элемента — водород и гелий. Эти два элемента составляют первый период. Второй и третий ряды состоят из рассмотренных уже нами элементов и образуют два периода по восемь элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются благородным газом. Все три периода называются *малыми периодами*.

Четвертый ряд также начинается со щелочного металла — калия. Судя по тому, как изменялись свойства в двух предыдущих рядах, можно было бы ожидать, что и здесь они будут изменяться в той же последовательности и седьмым элементом в ряду будет опять галоген, а восьмым — благородный газ. Однако этого не наблюдается. Вместо галогена на седьмом месте находится марганец — металл, образующий как основные, так и кислотные оксиды, из которых лишь высший $Mn_2O_7$ аналогичен соответствующему оксиду хлора ($Cl_2O_7$). После марганца в том же ряду стоят еще три металла — железо, кобальт и никель, очень сходные друг с другом. И только следующий, пятый ряд, начинающийся с меди, заканчивается благородным газом криптоном. Шестой ряд снова начинается со щелочного металла рубидия и т. д. Таким образом, у элементов, следующих за аргоном, более или менее полное повторение свойств наблюдается только через восемнадцать элементов, а не через восемь, как было во втором и третьем рядах. Эти восемнадцать элементов образуют четвертый — так называемый *большой период*, состоящий из двух рядов.

Пятый большой период составляют следующие два ряда, шестой и седьмой. Этот период начинается щелочным металлом рубидием и заканчивается благородным газом ксеноном.

В восьмом ряду после лантана идут четырнадцать элементов, называемых *лантаноидами* (или *лантанидами*), которые чрезвычайно сходны с лантаном и между собой. Ввиду этого сходства, обусловленного особенностью строения их атомов, лантаноиды обычно помещают вне общей таблицы, отмечая лишь в клетке для лантана их положение в системе.

Поскольку следующий за ксеноном благородный газ радон находится только в конце девятого ряда, то восьмой и девятый ряды тоже образуют один большой период — шестой, содержащий тридцать два элемента.

В больших периодах не все свойства элементов изменяются так последовательно, как во втором и третьем. Здесь наблюдается еще некоторая периодичность в изменении свойств внутри самих периодов. Так, высшая валентность по кислороду вначале равномерно растет при переходе от одного элемента к другому, но затем, достигнув максимума в середине периода, падает до двух, после чего опять возрастает до семи к концу периода. В связи с этим большие периоды разделены каждый на две части (два ряда).

Десятый ряд, составляющий седьмой — пока незаконченный — период, содержит двадцать три элемента, из которых большинство получены искусственным путем. Следующие за актинием четырнадцать элементов сходны по строению их атомов с актинием; поэтому их под названием *актиноиды* (или *актиниды*) помещают, подобно лантаноидам, вне общей таблицы.

В вертикальных столбцах таблицы, или в группах, располагаются элементы, обладающие сходными свойствами. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой как бы естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп восемь. Номера групп отмечены вверху римской цифрой.

Элементы, входящие в первую группу, образуют оксиды с общей формулой $Э_2O$, во вторую — ЭО, в третью — $Э_2O_3$ и т. д. Таким образом, наибольшая валентность элементов каждой группы по кислороду соответствует за немногими исключениями номеру группы.



Сравнивая элементы, принадлежащие к одной и той же группе, нетрудно заметить, что, начиная с пятого ряда (четвертый период), каждый элемент обнаруживает наибольшее сходство не с элементом, расположенным непосредственно под или над ним, а с элементами, отделенными от него одной клеткой. Например, в седьмой группе бром не примыкает непосредственно к хлору и йоду, а отделен от хлора марганцем, а от йода — технецием; находящиеся в шестой группе сходные элементы — селен и теллур разделены молибденом, сильно отличающимся от них; находящийся в первой группе рубидий обнаруживает большое сходство с цезием, стоящим в восьмом ряду, но мало похож на расположенное непосредственно под ним серебро и т. д.

Это объясняется тем, что с четвертого ряда начинаются большие периоды, состоящие каждый из двух рядов, расположенных один над другим. Поскольку в пределах периода металлические свойства ослабевают в направлении слева направо, то понятно, что в каждом большом периоде у элементов верхнего (четного) ряда они выражены сильнее, чем у элементов нижнего (нечетного). Чтобы отметить различие между рядами, элементы первых рядов больших периодов сдвинуты в таблице влево, а элементы вторых — вправо.

Таким образом, начиная с четвертого периода, каждую группу периодической системы можно разбить на две подгруппы: «четную», состоящую из элементов верхних рядов, и «нечетную», образованную элементами нижних рядов. Что же касается элементов малых периодов, которые Менделеев назвал *типическими*, то в первой и второй группах они ближе примыкают по своим свойствам к элементам четных рядов и сдвинуты влево, в других — к элементам нечетных рядов и сдвинуты вправо. Поэтому типические элементы обычно объединяют со сходными с ними элементами четных или нечетных рядов в одну *главную* подгруппу, а другая подгруппа называется *побочной*.

При построении периодической системы Менделеев руководствовался принципом расположения элементов по возрастающим атомным массам. Однако, как видно из таблицы, в трех случаях этот принцип оказался нарушенным. Так, аргон (атомная масса 39,948) стоит до калия (39,098), кобальт (58,9332) находится до никеля (58,70) и теллур (127,60) — до йода (126,9045). Здесь Менделеев отступил от принятого им порядка, исходя из свойств этих элементов, требовавших именно такой последовательности их расположения. Таким образом, он не придавал исключительного значения атомной массе и, устанавливая место элемента в таблице, руководствовался всей совокупностью его свойств. Развитие теории строения атома показало, что произведенное Менделеевым размещение элементов в периодической системе является совершенно правильным и соответствует строению атомов (подробнее см. гл. 2).

Итак, в периодической системе свойства элементов, их атомная масса, валентность, химический характер изменяются в известной последовательности как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Место элемента в таблице определяется, следовательно, его свойствами, и, наоборот, каждому месту соответствует элемент, обладающий определенной совокупностью свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно довольно точно указать его свойства.

Не только химические свойства элементов, но и очень многие физические свойства простых веществ изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомной массы.

Периодичность в изменении физических свойств простых веществ ярко выявляется, например, при сопоставлении их атомных объемов. *Атомный объем* — объем, занимаемый одним молем атомов простого вещества в твердом состоянии.

Изображенная на рис. 3.1 кривая показывает, как изменяется атомный объем элементов с возрастанием атомной массы: наибольшие атомные объемы имеют щелочные металлы.

Так же периодически изменяются и многие другие физические константы простых веществ (см. разд. 3.4).

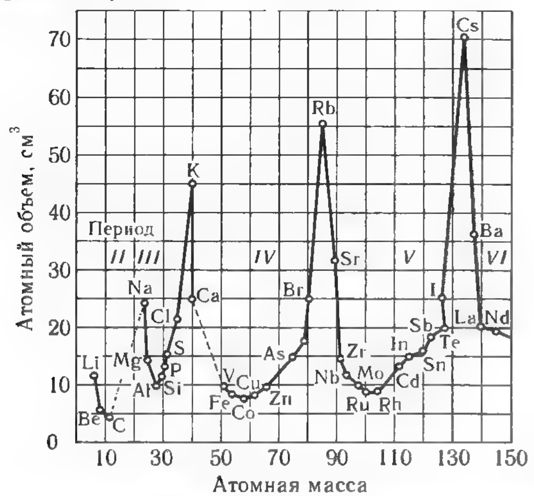



**Рис. 3.1. Зависимость атомного объема элемента от атомной массы.**

**Значение периодической системы.** Периодическая система элементов оказала, и оказывает сейчас, большое влияние на последующее развитие химии. Она является естественной классификацией химических элементов, показывающей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом. Периодическая система — могучее орудие для дальнейших исследований.

В то время, когда Менделеев на основе открытого им периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, был неизвестен элемент четвертого периода скандий. По атомной массе вслед за кальцием шел титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в третью группу, тогда как титан образует высший оксид $TiO_2$, да и по другим свойствам должен быть отнесен к четвертой группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в четвертом периоде между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь элементами галлием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые заполнят эти места, но и заранее предсказал свойства таких элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. Одному из них, которому в будущем предстояло занять место между кальцием и титаном, он дал название экабор (так как свойства его должны были напоминать бор); два других, для которых в таблице остались свободные места между цинком и мышьяком, были названы экаалюминием и экасилицием.

В течение следующих 15 лет предсказания Менделеева блестяще подтвердились: все три ожидаемых элемента были открыты: галлий, обладающий всеми свойствами экаалюминия; скандий, имевший свойства экабора, и германий, который оказался тождественным экасилицию.

Большое значение имела периодическая система также при установлении валентности и атомных масс некоторых элементов. Так, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия и его оксиду приписывали формулу $Be_2O_3$.



Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы оксида бериллия, его атомную массу считали равной 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно — над магнием, так что его оксид должен иметь формулу BeO, откуда атомная масса бериллия получается равной десяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями атомной массы бериллия по плотности пара его хлорида.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных масс некоторых элементов. Например, цезию раньше приписывали атомную массу 123,4. Менделеев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в главной подгруппе первой группы под рубидием и потому будет иметь атомную массу около 130. Современные определения показывают, что атомная масса цезия равна 132,9054.

На основе периодического закона были искусственно созданы *трансурановые элементы*, расположенные в периодической системе после урана.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для других естественных наук, для философии, для всего нашего миропонимания. Периодический закон — фундаментальный закон о взаимосвязи и взаимообусловленности явлений природы. Он является формой проявления одного из всеобщих законов развития природы — закона перехода количества в качество.

## 3.2. Структура периодической системы

Экспериментальное изучение электронных конфигураций атомов и положения атомов в периодической системе позволяет сделать ряд выводов, придающих физический смысл номеру периода, группы и типу подгруппы и существенно облегчающих запись электронных конфигураций атомов. Среди таких выводов:

1. Номер периода совпадает с
— количеством заполняющихся электронных оболочек атома;
— главным квантовым числом внешней, заполняющейся электронами, оболочки;
— главным квантовым числом, заполняющейся $s$-подоболочки;
— главным квантовым числом, заполняющейся $p$-подоболочки;
— главным квантовым числом +1 заполняющейся $d$-подоболочки (в больших периодах);
— главным квантовым числом +2 заполняющейся $f$-подоболочки (в 6-м и 7-м периодах).

2. Каждый период начинается двумя $s$-элементами и, кроме 1-го, заканчивается шестью $p$-элементами. В 7-м периоде $p$-элементов нет, так как период не достроен. В больших периодах между $s$- и $p$-элементами размещаются десять $d$-элементов. В 6-м и 7-м периодах за первыми $d$-элементами (La и Ac) находятся 14 $f$-элементов.

3. У атомов элементов главных подгрупп на внешней электронной оболочке находится число электронов, численно совпадающее с номером группы.

4. У большинства атомов элементов побочных подгрупп на внешней оболочке находится 2 электрона, у атомов Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au — по 1-му электрону, а атом Pd — не имеет электронов на внешней $s$-подоболочке.

Основываясь на данных выводах, можно составить типичную электронную конфигурацию любого элемента таблицы ПС. Рассмотрим в качестве примера конфигурацию атома гафния $_{72}$Hf. Элемент Hf располагается в 6-м периоде, поэтому его полная электронная конфигурация включает электронную конфигурацию предшествующего элемента из группы благородных газов ксенона, указываемую в виде символа элемента ($_{54}$Xe) в квадратных скобках [Xe], с добавлением электронной

конфигурации из оставшихся $72-54=18$ электронов. Эти 18 электронов достраивают электронные подоболочки на протяжении 6-го периода от $_{55}$Cs до $_{72}$Hf. Поскольку 6-й период, как и каждый период, начинается двумя $s$-элементами (см. вывод 2) и номер периода численно совпадает с главным квантовым числом заполняющейся $s$-подоболочки (см. вывод 1), запишем:

$$_{56}\mathrm{Ba}: [\mathrm{Xe}]6s^2.$$

Данная электронная конфигурация совпадает с электронной конфигурацией бария. Следующий элемент — La — является $d$-элементом (см. вывод 2), поэтому его конфигурация:

$$_{57}\mathrm{La}: [\mathrm{Xe}]6s^2 5d^1$$

(см. вывод 1 для $d$-подоболочки). Затем осуществляется заполнение $4f$-электронной подоболочки (см. выводы 2 и 1):

$$_{71}\mathrm{Lu}: [\mathrm{Xe}]6s^2 5d^1 f^{14}.$$

Наконец, вновь заполняется $5d$-подоболочка (выводы 2 и 1) и в конечном итоге электронная конфигурация гафния имеет вид

$$_{72}\mathrm{Hf}: [\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^2 6s^2.$$

В последней записи электронные подоболочки с меньшим значением главного квантового числа выписаны раньше, что отвечает порядку расположения электронных оболочек атома. Аналогичным образом можно написать электронную конфигурацию Xe, находящегося в конце 5-го периода:

$$_{54}\mathrm{Xe}: [\mathrm{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^6 \text{ или } _{54}\mathrm{Xe}: [\mathrm{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6.$$

Подставляя данную конфигурацию в запись электронной конфигурации для гафния, получают более развернутую ее запись:

$$_{72}\mathrm{Hf}: [\mathrm{Kr}]4d^{10}5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^2 6s^2 \text{ или } _{72}\mathrm{Hf}: [\mathrm{Kr}]4d^{10}4f^{14}5s^2 5p^6 5d^2 6s^2.$$

Таким образом, можно получить полную электронную конфигурацию (начиная с $1s$-подоболочки) атома любого элемента.

В целом, структура ПС и типичные электронные конфигурации атомов соотносятся так, как показано в табл. 3.1.

*Таблица 3.1. Соответствие расположения элементов в ПС типичным электронным конфигурациям их атомов*

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | s – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – s | | | | | | | | | | |
| 2 | s | s | p | p | p | p | p | | | | p |
| 3 | s | s | p | p | p | p | p | | | | p |
| 4 | s<br>d | s<br>d | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d | d | d | p |
| 5 | s<br>d | s<br>d | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d | d | d | p |
| 6 | s<br>d | s<br>d | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d | d | d | p |



*Продолжение таблицы 3.1*

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | s<br>d | s<br>d | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d<br>p | d | d | d | p |
| | $s^1$ | $s^2$ | $p^1$ | $p^2$ | $p^3$ | $p^4$ | $p^5$ | | | | $p^6$ |
| | $ns$-элементы | | $np$-элементы | | | | | | | | |
| | | | $d^1$ | $d^2$ | $d^3$ | $d^4$ | $d^5$ | $d^6$ | $d^7$ | $d^8$ | |
| | $d^9$ | $d^{10}$ | $(n-1)$ $d$-элементы | | | | | | | | |

Однако реальные электронные конфигурации атомов $d$-элементов иногда отличаются от типичных за счет проскока электронов, имеющего место для 10 $d$-элементов (см. вывод 4). Заселенность $ns$-электронной подоболочки у этих элементов как бы уменьшается в результате «перехода» одного или двух электронов на $(n-1)d$-подоболочку. Для лантаноидов и актиноидов, которые относятся к 3-й побочной подгруппе, несовпадение формальных и реальных электронных конфигураций встречается гораздо более часто (табл. 3.2).

*Таблица 3.2. Формальные и реальные электронные конфигурации атомов лантаноидов и актиноидов*

| Период | III побочная подгруппа ПС | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | $f^2$ | $f^3$ | $f^4$ | $f^5$ | $f^6$ | $f^7$ | $f^7$ | $f^9$ | $f^{10}$ | $f^{11}$ | $f^{12}$ | $f^{13}$ | $f^{14}$ | $f^{14}$ |
| | реальные $4f^w$ конфигурации | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | $f^0$ | $f^2$ | $f^3$ | $f^4$ | $f^6$ | $f^7$ | $f^7$ | $f^8$ | $f^{10}$ | $f^{11}$ | $f^{12}$ | $f^{13}$ | $f^{14}$ | $f^{14}$ |
| | реальные $5f^w$ конфигурации | | | | | | | | | | | | | |
| 6, 7 | $f^1$ | $f^2$ | $f^3$ | $f^4$ | $f^5$ | $f^6$ | $f^7$ | $f^8$ | $f^9$ | $f^{10}$ | $f^{11}$ | $f^{12}$ | $f^{13}$ | $f^{14}$ |
| | формальные $(n-2)f^w$ конфигурации | | | | | | | | | | | | | |

## 3.3. Главная причина периодичности свойств химических элементов

Из изложенного выше следует, что в ряду атомов с последовательно возрастающим порядковым номером (или зарядом ядра) также последовательно увеличивается число электронов в них. Это, в свою очередь, приводит к периодическому повторению подобных конфигураций их электронных оболочек и подоболочек. Большинство же физико-химических и химических свойств элементов сильно зависят именно от строения внешних электронных подоболочек. Поэтому главной причиной периодичности свойств элементов является периодическое появление однотипных электронных конфигураций внешних электронных подоболочек с ростом заряда ядра атома элемента. В связи с этим **современная формулировка периодического закона гласит:**

> *строение и свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов.*

## 3.4. Периодические свойства атомов и ионов элементов

Итак, близость физико-химических и химических свойств атомов обусловлена сходством их электронных конфигураций, причем, в первую очередь, важно сходство в распределении электронов по внешним АО. Это проявляется в периодическом появлении, по мере увеличения заряда ядра атома, элементов с близкими свойствами. Такие свойства называются *периодическими*. Среди важнейших периодических свойств атома выделяют следующие:

- количество электронов на внешней электронной оболочке (*заселенность* — $w$);

• *атомный* и *ионный радиусы* ($r$), определяемые как средние радиусы атома или иона, находимые из экспериментальных данных по межатомным расстояниям в различных соединениях;

• *энергия ионизации*, определяемая количеством энергии, необходимой для отрыва электрона от атома ($E_и$);

• *сродство к электрону*, определяемое количеством энергии, выделяющейся при присоединении дополнительного электрона к атому ($E_e$);

• *восстановительная активность* (ВА), определяемая способностью атома отдавать электрон другому атому. Количественной мерой восстановительной активности является энергия ионизации. Если $E_и$ увеличивается, то ВА уменьшается и наоборот;

• *окислительная активность* (ОА), определяемая способностью атома присоединять электрон от другого атома. Количественной мерой окислительной активности является сродство к электрону. Если $E_e$ увеличивается, то ОА также увеличивается и наоборот;

• другие периодические свойства, такие, как степень окисления, электроотрицательность, составы высших водородных соединений, составы высших кислородных соединений, термодинамические, электролитические свойства и многие другие. С некоторыми из них познакомимся позже.

**3.4.1.** ***Заселенность внешней электронной оболочки.*** Из электронных конфигураций атомов элементов периодической системы следует (см. разд. 2.6.5), что в коротких периодах с ростом заряда ядра заселенность внешней электронной оболочки монотонно увеличивается от 1 до 2 (в 1-м периоде), от 1 до 8 (во 2-м и 3-м периодах). В длинных периодах на протяжении первых 12 элементов заселенность не превышает 2 и затем монотонно увеличивается до 8. Значение заселенности вместе с другими характеристиками атомов определяет важнейшие отличия элементов. Например, все элементы, имеющие заселенность внешней электронной оболочки не более 2-х, относятся к металлам. Периодичность в изменении заселенности внешней электронной оболочки определяет периодичность в изменении важной характеристики состояния атома в молекуле — степени окисления.

**3.4.2.** ***Атомные и ионные радиусы.*** От размеров радиусов атомов и ионов зависят многие физические и химические свойства элементов. Обозначают радиусы символом $r$, выражают в пм или нм.

Электронные облака не имеют резко очерченных границ. Поэтому понятие о размере атома не является строгим и существует несколько методов определения радиуса атома. Как правило, они дают близкие друг другу результаты. Если представить себе атомы в кристаллах простого вещества в виде соприкасающихся друг с другом шаров, то расстояние между центрами соседних шаров (т. е. между ядрами соседних атомов) можно принять равным удвоенному радиусу атома. Так, наименьшее межъядерное расстояние в кристаллах меди равно 256 пм; это позволяет считать, что радиус атома меди равен половине этой величины, т. е. 128 пм. Радиусы, определенные таким образом, называются *атомными радиусами по Брэггу*. Если в качестве радиуса атома берут расстояние от ядра атома до максимума электронной плотности его валентных электронов, то получают *радиус Слейтера*. Как единую систему для всех соединений с металлической и ковалентной связью, рекомендуется использовать орбитальные радиусы. *Орбитальные радиусы* — расстояния от ядра атома до максимума функции радиального распределения вероятности последней АО, заселенной электронами. Например, для атома меди — это расстояние от ядра атома до



максимума электронной плотности $4s$-орбитали, для кремния — до аналогичной характеристики $3p$-АО.

Зависимость атомных радиусов от заряда ядра атома $Z$ имеет периодический характер. В пределах одного периода с увеличением $Z$ проявляется тенденция к уменьшению размеров атома, что особенно четко наблюдается в коротких периодах (орбитальные радиусы атомов приведены в пм):

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 159 | 104 | 78 | 60 | 49 | 41 | 36 | 32 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 171 | 128 | 131 | 107 | 92 | 81 | 72 | 66 |

***По периоду атомный радиус, в общем, уменьшается. Это связано с тем, что постепенно прибавляющиеся электроны описываются орбиталями с почти равными характеристиками (главное квантовое число электронов внешней оболочки n — постоянно). Поэтому увеличивающийся по периоду заряд ядра притягивает электроны с большей силой, что и уменьшает радиус.*** Уменьшение радиуса проявляется сильнее всего тогда, когда на валентную оболочку добавляется второй $s$-электрон (и увеличивается заряд ядра на единицу).

Меньше снижается радиус от прибавления $p$-, $d$-, $f$-электронов. Для $d$- и $f$-элементов вдоль периода радиусы уменьшаются незначительно, так как происходит заполнение глубинных подоболочек. Такое закономерное, хотя и малое, уменьшение радиусов в ряду лантаноидов получило название *лантаноидного сжатия*. Лантаноидное сжатие имеет важные последствия для свойств атомов, стоящих за лантаноидами. Радиусы атомов, стоящих за лантаноидами, меньше, чем значения, ожидаемые в «отсутствии» лантаноидов. В связи с тем, что лантаноиды находятся в III побочной подгруппе таблицы ПС, изменение радиусов атомов элементов данной подгруппы отличается от такового для атомов элементов всех остальных побочных подгрупп.

С началом застройки нового электронного слоя, более удаленного от ядра, т. е. при переходе к следующему периоду, атомные радиусы возрастают (сравните, например, радиусы атомов неона и натрия). В пределах подгруппы с возрастанием заряда ядра размеры атомов увеличиваются. Приведем в качестве примера значения орбитальных атомных радиусов (в пм) элементов некоторых главных подгрупп:

| I группа | | II группа | | V группа | |
|---|---|---|---|---|---|
| Li | 159 | Be | 104 | N | 49 |
| Na | 171 | Mg | 128 | P | 92 |
| K | 216 | Ca | 169 | As | 100 |
| Rb | 229 | Sr | 184 | Sb | 119 |
| Cs | 252 | Ba | 206 | Bi | 130 |

***В главных и третьей побочной подгруппах сверху вниз растет число электронных оболочек, увеличивается главное квантовое число внешней электронной оболочки, поэтому радиус увеличивается.***

В остальных побочных подгруппах элементы 6-го периода располагаются за лантаноидами. Поэтому в 6-ом периоде по сравнению с 5-ым периодом увеличение радиуса атома за счет роста главного квантового числа внешней электронной оболочки почти компенсируется уменьшением радиуса из-за лантаноидного сжатия. В результате радиусы этих $d$-элементов по сравнению с радиусами $d$-элементов 5-го периода не увеличиваются, а остаются почти постоянными.

Электроны наружного слоя, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, входя в состав наружного

слоя последних. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся заряженными положительно, так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе лишние электроны, заряжаются отрицательно. Образующиеся заряженные частицы называются *ионами*.

Ионы обозначают теми же символами, что и атомы, указывая справа вверху их заряд, например, положительный трехзарядный ион алюминия обозначают $Al^{3+}$, отрицательный однозарядный ион хлора — $Cl^-$. Для ионов, как и для атомов, существует несколько систем радиусов. На их размеры влияют такие факторы, как количество ближайших ионов в узлах кристаллической решетки (называемое координационным числом) и их электронное состояние (заряд, размер и др.). Поэтому наиболее «индивидуальным» радиусом иона так же, как и для атома, можно считать его орбитальный радиус. Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение избыточных электронов — к увеличению. Поэтому радиус положительно заряженного иона (катиона) всегда меньше, а радиус отрицательно заряженного иона (аниона) всегда больше радиуса соответствующего электронейтрального атома:

$$r_{\text{аниона}} > r_{\text{ат}} > r_{\text{катиона}}.$$

Так, орбитальный радиус атома калия составляет 216 пм, а радиус иона $K^+$ — 59 пм; радиусы атома хлора и иона $Cl^-$ соответственно равны 72 и 74 нм. При этом радиус иона тем сильней отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона. Например, орбитальные радиусы атома хрома и ионов $Cr^{2+}$ и $Cr^{3+}$ составляют соответственно 43, 41 и 40 пм.

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра. Это иллюстрируется следующими примерами (орбитальные радиусы ионов даны в пм):

| I главная подгруппа | | VII главная подгруппа | |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 19 | $F^-$ | 37 |
| $Na^+$ | 28 | $Cl^-$ | 74 |
| $K^+$ | 59 | $Br^-$ | 87 |
| $Rb^+$ | 73 | $I^-$ | 106 |

Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных оболочек и растущим удалением внешних электронов от ядра.

**3.4.3.** ***Окислительно-восстановительные свойства.*** Способность атомов элементов окисляться или восстанавливаться (т. е. быть восстановителем и окислителем, соответственно) зависит от их способности «отдавать» или «присоединять» электроны. Мерами этого являются энергия ионизации и сродство к электрону.

***Энергией ионизации называется энергия, необходимая для удаления электрона из атома, иона, радикала или молекулы в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи освобожденному электрону кинетической энергии.*** Обозначают энергию ионизации символом $E_и$, выражают в Дж, кДж или электрон-вольтах (эВ). 1 эВ — энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1 В (1 эВ = 96,5 кДж/моль).

Энергию ионизации можно определить путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется *потенциалом ионизации* атомов данного элемента и выражается в вольтах. Энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.



При затрате достаточной энергии можно оторвать от атома два, три и более электронов. Поэтому говорят о первой энергии ионизации (энергия отрыва от атома первого электрона, $E_{и1}$), второй энергии ионизации (энергия отрыва второго электрона, $E_{и2}$) и т. д. По мере последовательного удаления электронов от атома положительный заряд образующегося иона возрастает. Поэтому для отрыва каждого следующего электрона требуется большая затрата энергии, иначе говоря, последовательные энергии ионизации атома возрастают (табл. 3.3).

*Таблица 3.3. Последовательные энергии ионизации атомов некоторых элементов второго периода*

| Элемент | Энергия ионизации, эВ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | первая | вторая | третья | четвертая | пятая |
| Литий | 5,39 | 75,6 | 122,4 | — | — |
| Бериллий | 9,32 | 18,2 | 153,8 | 217,7 | — |
| Бор | 8,30 | 25,2 | 37,9 | 259,3 | 340,1 |
| Углерод | 11,26 | 24,4 | 47,9 | 64,5 | 392,1 |

Данные табл. 3.3 показывают, что от атома лития сравнительно легко отрывается один электрон, от атома бериллия — два, от атома бора — три, от атома углерода — четыре. Отрыв же последующих электронов требует гораздо большей затраты энергии. Это соответствует нашим представлениям о строении рассматриваемых атомов. Действительно, у атома лития во внешнем электронном слое размещается один электрон, у атома бериллия — 2, бора — 3, углерода — 4. Эти электроны обладают более высокой энергией, чем электроны предшествующего слоя, и поэтому их отрыв от атома требует сравнительно небольших энергетических затрат. При переходе же к следующему электронному слою энергия ионизации резко возрастает.

Как отмечалось выше, атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. *Энергия, поглощаемая или выделяющаяся при присоединении электрона к атому, иону, радикалу или молекуле в газовой фазе при $T = 0$ К без передачи частице кинетической энергии, называется сродством атома к электрону.* Сродство к электрону, как и энергия ионизации, обычно выражается в электронвольтах и обозначается $E_e$. Сродство к электрону атома водорода равно 0,75 эВ, кислорода — 1,47 эВ, фтора — 3,52 эВ.

Энергия ионизации и сродство к электрону зависят от радиуса атома и поэтому характер их изменения по периодам и подгруппам таблицы ПС близок к характеру изменения радиуса.

У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. Иллюстрацией этой закономерности могут служить первые энергии ионизации элементов второго и третьего периодов (табл. 3.4).

*Таблица 3.4. Первые энергии ионизации атомов элементов второго и третьего периодов, эВ*

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Второй период | Элемент | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| | $E_{и1}$ | 5,39 | 9,32 | 8,30 | 11,26 | 14,53 | 13,62 | 17,42 | 21,56 |
| Третий период | Элемент | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| | $E_{и1}$ | 5,14 | 7,65 | 5,99 | 8,15 | 10,49 | 10,36 | 12,97 | 15,76 |

Из данных табл. 3.4 видно, что общая тенденция к возрастанию энергии ионизации в пределах периода в некоторых случаях нарушается. Так, энергии ионизации атомов бериллия и азота выше, чем атомов следующих за ними элементов бора и кислорода; аналогичное явление наблюдается и в третьем периоде при переходе от магния к алюминию и от фосфора к сере. При этом повышенные значения энергий ионизации наблюдаются либо у атомов с полностью заполненным

внешним энергетическим подуровнем (бериллий и магний)

$2p$ — — —  $3d$ — — — — —

Be $2s^2$ ↑↓  $3p$ — — —

Mg $3s^2$ ↑↓

либо у атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно наполовину, так что каждая орбиталь этого подуровня занята одним электроном (азот и фосфор):

$2p^3$ ↑ ↑ ↑  $3p^3$ ↑ ↑ ↑

N $2s^2$ ↑↓  P $3s^2$ ↑↓

Эти и подобные факты служат экспериментальным основанием уже упоминавшегося ранее положения, согласно которому электронные конфигурации, соответствующие полностью или ровно наполовину занятым подуровням, обладают повышенной энергетической устойчивостью.

Рассмотрим, как изменяются первые энергии ионизации с увеличением атомного номера у атомов одной и той же подгруппы периодической системы (табл. 3.5).

*Таблица 3.5. Первые энергии ионизации атомов элементов некоторых главных подгрупп, эВ*

| I группа | | II группа | | VI группа | | VII группа | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 5,39 | Be | 9,32 | O | 13,62 | F | 17,42 |
| Na | 5,14 | Mg | 7,65 | S | 10,36 | Cl | 12,97 |
| K | 4,34 | Ca | 6,11 | Se | 9,75 | Br | 11,84 |
| Rb | 4,18 | Sr | 5,69 | Te | 9,01 | I | 10,45 |
| Cs | 3,89 | Ba | 5,21 | | | | |

Как видно, с увеличением порядкового номера элемента энергии ионизации уменьшаются, что свидетельствует об усилении восстановительных свойств. Эта закономерность связана с возрастанием радиусов атомов.

Сродство к электрону атомов $s$-, $d$- и $f$-элементов, как правило, близко к нулю или отрицательно; из этого следует, что для большинства из них присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство же к электрону атомов $p$-элементов — неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в периодической системе; это свидетельствует об усилении окислительных свойств по мере приближения к концу периода.

Итак, вдоль каждого периода радиусы атомов в целом уменьшаются, а заряд ядра увеличивается. В то же время главное квантовое число электронов внешней электронной оболочки остается постоянным. В результате энергия ионизации и сродство к электрону в этом направлении увеличиваются. Поэтому *восстановительная активность атомов вдоль по периоду уменьшается, а окислительная — увеличивается.*

По главным подгруппам и III побочной подгруппе по тем же самым причинам следует, что при переходе от легких элементов к тяжелым ($r_{ат}$ увеличивается, $Z$ увеличивается, но и $n$ увеличивается) энергия ионизации и сродство к электрону уменьшаются. Значит, восстановительная активность атомов элементов увеличивается, а окислительная, если проявляется, то уменьшается. В побочных подгруппах, кроме III-ей, переход от элементов 4-го периода к элементам 5-го периода также приводит к некоторому уменьшению энергии ионизации. Однако дальнейший переход к элементам 6-го периода из-за лантаноидного сжатия радиусов атомов вызывает увеличение энергии ионизации и понижение восстановительной активности атомов элемента. Атомы элементов побочных подгрупп



($d$- и $f$-элементов), как уже отмечалось, характеризуются малыми значениями $E_e$ и поэтому, как правило, их окислительную активность не обсуждают.

В соответствии со сказанным, *самыми сильными восстановителями являются элементы, находящиеся в начале каждого периода и в конце I главной подгруппы* (элементы цезий $_{55}$Cs, франций $_{82}$Fr). Их атомы имеют самые низкие значения энергии ионизации. *Самыми сильными окислителями являются элементы, располагающиеся в правом верхнем углу таблицы периодической системы* (фтор, кислород, хлор). Атомы этих элементов обладают наивысшими значениями сродства к электрону.

## 3.5. Релятивистские эффекты

По мере перехода от элементов коротких периодов к тяжелым элементам все возрастающую роль играют релятивистские эффекты. *Релятивистские эффекты — это явления, связанные со скоростями движения тел, сравнимыми со скоростью света.* Причина усиления роли релятивистских эффектов заключается в том, что скорость ($v$) движения электронов тяжелых атомов становится соизмеримой со скоростью света ($c$), так, для $1s$-электрона золота она составляет около 60% от скорости света. По этой причине масса электрона релятивистски увеличивается и в соответствии с известным выражением Эйнштейна $m = m_0/\sqrt{1-(v/c)^2}$ может быть рассчитана через массу покоя электрона $m_0$. Среднее расстояние электрона от ядра атома в квантовой механике определяется выражением, обратно пропорциональным массе электрона. Поэтому при высоких скоростях движения электрон находится ближе к ядру, чем при низких — положение максимума вероятности на ее радиальной зависимости сдвигается к ядру. Это явление называют *релятивистским сжатием орбитали.* Релятивистскому сжатию орбитали соответствует понижение энергии электрона в атоме, пропорциональное его релятивистской массе: $E = mE_0$ ($E_0 < 0$, а. е.).

Релятивистское сжатие орбитали наиболее сильно проявляется для электронов самых глубоко лежащих уровней и, в первую очередь, для 1-й оболочки ($1s$). Однако для химии элементов важно то, что вслед за $1s$-оболочкой, испытывающей наибольшее релятивистское сжатие, все другие $ns$-подоболочки тоже сжимаются. Это обусловлено требованием ортогональности $ns$-функций к $1s$-АО. Ортогональность атомных орбиталей — важное свойство орбиталей. Оно заключается в том, что каждая АО представляет собой как бы единичный вектор в многомерном пространстве, в котором описывается движение электронов в атоме. А эти базисные векторы, как хорошо известно для декартовой системы координат обычного трехмерного пространства, должны быть ортогональны и нормированы. Ортогональность двух АО достигается тогда, когда сумма всех их произведений, взятых во всех точках трехмерного пространства, равна нулю. Функция $1s$ имеет один максимум на радиальной зависимости и всегда положительна. Остальные $ns$-АО в отдельных участках пространства принимают значения больше нуля, в других — меньше нуля. Число таких разных областей совпадает с числом максимумов вероятности, точнее говоря, определяет число последних, и равно $n - l$. Например, для $6s$-АО золота будут $6 - 0 = 6$ таких участков, попеременно меняющих знак функции по мере удаления от ядра атома. Поэтому для выполнения условия ортогональности радиальные зависимости $1s$- и $6s$-функций должны строго соответствовать друг другу так, чтобы сумма всех положительных произведений этих функций в точности равнялась сумме всех отрицательных произведений. Когда $1s$-АО сжимается, то ее максимум на радиальной зависимости сдвигается ближе к ядру, меняются и произведения $1s$- и $6s$-АО во всех участках пространства. Чтобы баланс отрицательных и положительных вкладов в сумму произведений (ортогональность) не нарушился, $6s$-функция также должна сжаться.

Также сжимаются внешние $p$- и внутренние $d$-подоболочки.

Однако заполняющиеся $d$- и $f$-подоболочки при этом становятся более диффузными. Последнее обусловлено тем, что сжатие $s$- и $p$-подоболочек приводит к более эффективному экранированию ими заряда ядра от электронов $d$- и $f$-орбиталей.

Кроме этого, релятивистским эффектом является и так называемое *спин-орбитальное расщепление* состояний, которое для наиболее тяжелых элементов составляет несколько эВ. Оно заключается в том, что становится невозможным разделить орбитальный и спиновой моменты количества движения электрона. В результате, например, нельзя, строго говоря, выделить некоторую $s$-подоболочку, на которой могут размещаться электроны с различным спином. Необходимо рассматривать другие виды АО.

Определенную роль релятивистские эффекты начинают играть для атомов 4-го периода, их роль возрастает при переходе к элементам ниже располагающихся периодов ПС. Поэтому отличия химических свойств элементов 6-го и 7-го периодов и индивидуальные отличия других элементов в различных подгруппах ПС в ряде случаев связаны с релятивистскими эффектами. Хотя их влияние существенно больше для электронов внутренних оболочек, имеется немало примеров определяющей роли релятивистских эффектов и для валентных электронов.

В главных I и II подгруппах релятивистские эффекты проявляются в сжатии $ns$-подоболочек. Это сжатие ведет к увеличению первой энергии ионизации $E_{и1}$ для элементов I и двух энергий ионизации $E_{и1}$ и $E_{и2}$ — II подгруппы при переходе от пятого периода (Cs, Ba) к шестому (Fr, Ra).

Для элементов других главных подгрупп с релятивистскими эффектами связывается следующее. Как правило элементы 6-го периода этих подгрупп имеют характерные валентности на 2 единицы меньше, чем другие, более легкие, элементы. Так, для таллия, находящегося в третьей подгруппе, характерная степень окисления равна +1. Также с релятивизмом связано существование соединений одновалентного висмута. Энергия сцепления атомов между собой в простом веществе (энергия когезии) этих элементов обычно также ниже, чем в других случаях.

Весьма чувствительно к релятивистским эффектам сродство к электрону атомов галогенов, которое ими уменьшается у F, Cl, Br, J, At приблизительно на 1, 2, 7, 14, 38%, соответственно.

Большое значение релятивистские эффекты имеют для элементов побочных подгрупп. Давно известно, что химические и физические свойства золота сильно отличаются от свойств меди и серебра. Часто такие отличия носят название «аномалии Au». Например, большинство координационных соединений Au (I) имеет координационное число 2, в то время как Ag (I) и Cu (I) имеют тенденцию к большим значениям. Золото имеет значение $E_{и1}$ значительно большее, чем серебро, и связано это с релятивистским сжатием 6$s$-подоболочки. Это объясняет низкую восстановительную активность золота, а также существование аурид-иона $Au^-$ в таких соединениях, как CsAu или RbAu. Серебро такие соединения уже не образует. Сжатие валентной 6$s$-АО золота также увеличивает прочность и уменьшает длину его связей в соединениях. Вторая энергия ионизации золота $E_{и2}$ меньше, чем у серебра, что связано с релятивистским расширением 5$d$-подоболочки. Поэтому проявление в соединениях золота более высоких степеней окисления, чем у меди и серебра, связано с меньшими энергетическими затратами для участия в этом 5$d$-электронов. Желтый цвет золота связан с релятивизмом. Вследствие небольшого энергетического различия между сжатым



$s$- и расширенным $d$-подуровнями золото отражает красный и желтый и поглощает голубой и фиолетовый цвета.

Во второй побочной подгруппе близкие к отмеченным в подгруппе меди отличия найдены для ртути по сравнению с цинком и кадмием. В частности, с релятивистскими эффектами связывают уникальную стабильность кластерного иона $Hg_2^{2+}$, наличие жидкого состояния ртути при комнатной температуре, резко отличающуюся температуру сверхпроводящего перехода Hg ($T = 4{,}15$ K) по сравнению с Cd (0,52 K) или Zn (0,85 K), уникальную устойчивость амидных содинений ртути в водном растворе.

В третьей побочной подгруппе различия в свойствах лантана и лантаноидов, с одной стороны, и актиния и актиноидов, с другой, в основном, обусловлены релятивистскими эффектами. Первые три энергии ионизации Ac выше, чем соответствующие энергии La, хотя до лантана сверху вниз в подгруппе энергии ионизации уменьшаются. Лантаноиды образуют, в основном, тригалогениды (исключение составляют Ce, Pr, Tb, которые также образуют тетрафториды). Для актинидов же типично большее разнообразие с образованием тетра-, пента- и гексагалогенидов. Это иллюстрирует хорошо известное в неорганической химии правило, *что из двух элементов побочной подгруппы более тяжелый проявляет бо́льшую валентность*. Объяснение этого правила с позиции влияния релятивистских эффектов заключается в том, что релятивистское расширение $d$- или $f$-подоболочки облегчает удаление с нее электронов (проявляются более высокие степени окисления).

Для элементов IV побочной подгруппы изменение электронных подоболочек вследствие увеличения их числа при переходе от Zr к Hf компенсируется влиянием релятивистских эффектов. Поэтому эти два элемента очень близки по свойствам.

Элементы остальных побочных подгрупп, находящиеся в 6-м периоде, имеют предпочтительные электронные конфигурации $5d^x6s^2$. Для них химические различия между элементами пятого и шестого периодов определяются, если и не доминирующим образом, то в значительной мере релятивистскими эффектами. Так, энергии когезии элементов от Ta до Pt систематически ниже, чем элементов от Nb до Pd. Гидриды 5$d$-элементов обычно более стабильны, галогениды — более разнообразны и проявляют более высокую валентность металла, чем аналогичные соединения 4$d$-элементов и др.

В табл. 3.6 подчеркнуты элементы, для которых наиболее важны релятивистские эффекты.

В целом, для элементов от гафния до радона релятивистские эффекты уже настолько велики, что их нужно учитывать, а для актиноидов это абсолютно необходимо.

Резкое расширение в последнее время интереса к соединениям тяжелых элементов ставит неотъемлемой задачей учет релятивизма. Наиболее совершенные релятивистские методы основываются на релятивистском аналоге уравнения Шредингера — уравнении Дирака. Главное отличие этих уравнений заключается в том, что оператор релятивистской одноэлектронной кинетической энергии, учитывая зависимость массы электрона от его скорости, совершенно отличается от соответствующего нерелятивистского оператора. При этом гамильтониан Дирака содержит матрицы четвертого порядка в отличие от скалярного вида гамильтониана Шредингера. Решение уравнения Дирака является четырехкомпонентным вектором, называемым четырехкомпонентным спинором. Спинорная природа волновых функций приводит к тому, что в определенных состояниях, например, $p_z^\alpha$-спин-орбиталь может смешиваться с $p_x^\beta$- или $p_y^\beta$-спин-орбиталями. Это вызывает смешение электронных состояний различных симметрии и спина.

*Таблица 3.6. Релятивистские эффекты у элементов периодической системы*

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | | | | | | (H) | | | He |
| 2 | Li | Be | B | C | N | O | F | | | Ne |
| 3 | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | | | Ar |
| 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
| | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd |
| | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | | Xe |
| 6 | Cs | Ba | La-Lu* | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt |
| | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | | Rn |
| 7 | Fr | Ra | Ac-Lr** | Db | Jl | Rf | Bh | Hh | Mt | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

## 3.6. Естественные границы периодической системы

На Земле существуют только такие элементы, среднее время жизни которых приблизительно равно или превосходит возраст Земли. Самый легкий из этих элементов — водород ($_1$H), а самый тяжелый — уран ($_{92}$U). Однако этими элементами не ограничивается диапазон возможных химических элементов, природа гораздо богаче и разнообразнее.

Схема 3.1.

В природе существует атом, который легче водорода, — *позитроний* (Ps) (см. схему 3.1).

Не принимая во внимание волновой природы частиц, позитроний можно представить в виде электрона и позитрона. Позитрон — частица, по массе близкая к электрону, но имеющая положительный, а не отрицательный заряд. Позитроний — движущиеся вокруг общего центра тяжести электрон и позитрон. Позитроний состоит из электронно-позитронной оболочки и не имеет ядра. Позитроний имеет короткое время жизни: около $10^{-7}$—$10^{-10}$ с и исчезает (аннигилирует) с испусканием фотонов.

Позитроний является сильным восстановителем и может участвовать в химических реакциях как восстановитель. Например, он восстанавливает ионы $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$:

$$Ps + Fe^{3+} = Fe^{2+} + e^+ .$$

Открытие позитрония экспериментально поставило вопрос о существовании совершенно иного материального мира, построенного из антиатомов. Действительно, позитроний находится на границе между атомами — системами, состоящими из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, и *антиатомами* — системами из отрицательно заряженных ядер и положительно заряженных позитронов (см. схему 3.2).



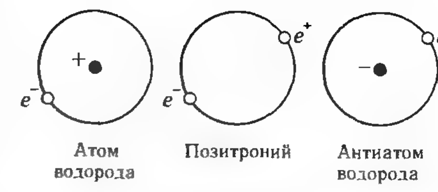


**Схема 3.2.**

Антиатомы существуют, некоторые из них (антиатомы водорода, гелия) изучены экспериментально. Поэтому нельзя говорить о начале периодической системы, так как ее таблица может симметрично (по крайней мере, теоретически) относительно позитрония повторять в мире антиатомов структуру периодической системы Д. И. Менделеева (табл. 3.7).

*Таблица 3.7. Структура периодической системы в мире атомов и антиатомов*

| $\widetilde{\text{He}}$ | АНТИАТОМЫ | | | | | $\widetilde{\text{H}}$ | Ps | H | АТОМЫ | | | | | | He |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ... | | | | | ... | $\widetilde{\text{Li}}$ | | Li | ... | | | | | | ... |
| | | | | | | ... | | ... | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| ... | | | | | | ... | | ... | | | | | | | ... |

О границе таблицы периодической системы со стороны тяжелых элементов можно говорить тогда, когда время жизни атомов элемента уже недостаточно для того, чтобы измерить его свойства. Опыт показал, что стабильность тяжелых атомов с увеличением порядкового номера быстро уменьшается. Естественный конец периодической системы определяется порядковым номером элемента, для которого среднее время жизни атомного ядра становится меньше $1 \cdot 10^{-15}$ с. Для элементов с порядковыми номерами 108—110 время жизни около $1 \cdot 10^{-12}$ с. Поэтому считается, что периодическая система заканчивается недалеко за этими элементами. Развитие теории атомных ядер позволило считать, что при больших порядковых номерах могут существовать так называемые «острова стабильности», т. е. отдельные атомы с большим временем жизни.

Поэтому теоретически у периодической системы нет ни начала, ни конца.

## 3.7. Атомное ядро

Ядро каждого атома или иона состоит из $N$ нейтронов и $Z$ протонов, условные обозначения и характеристики которых даны в гл. 1. Нейтроны и протоны — элементарные частицы, имеющие массу около 1 а. е. м.: $m_n = 1{,}0087$ а. е. м., $m_p = 1{,}0078$ а. е. м. (Напомним, что 1 а. е. м. = $^1/_{12}$ массы изотопа углерода $^{12}_{6}$C. В атомной системе единиц, которой мы пользовались выше, $m_n = 1838{,}8 m_e$ и $m_p = 1836{,}1 m_e$, где масса покоя электрона принималась равной единице). Сумма числа протонов и числа нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется *массовым числом атома* (ядра). Поскольку и протон, и нейтрон имеют массу, очень близкую к атомной единице массы, то массовое число атома приближенно выражает его атомную массу. Но число протонов равно числу положительных зарядов, т. е. порядковому номеру элемента; следовательно, число нейтронов равняется разности между массовым числом и порядковым номером элемента. Запись каждого элемента $^A_Z$Э (например, для хлора $^{36}_{17}$Cl, железа $^{56}_{26}$Fe) характеризуется не только указанием его символа, но и характеристик ядра его атома: $A = N + Z$ — массового числа и $Z$ — заряда ядра. Конкретное ядро с данным массовым числом $A$ и данным зарядом $Z$ называется *нуклидом*. Масса ядра $m_я$ всегда меньше, чем масса всех составляющих его протонов и нейтронов. Разность

$$\Delta m_я = 1{,}0078 \cdot Z + 1{,}0087 \cdot N - m_я$$

называется *дефектом массы*. Сумма масс протонов и нейтронов, образующих ядро гелия, равна

$$2 \cdot 1{,}00728 + 2 \cdot 1{,}00867 = 4{,}03190,$$

тогда как в действительности масса ядра гелия равна 4,0026, т. е. примерно на 0,03 а. е. м. меньше. Аналогичные результаты получаются при подсчете масс других ядер.

Чем же объяснить уменьшение массы при образовании атомных ядер? Как уже неоднократно упоминалось, из теории относительности вытекает связь между массой и энергией, выражаемая уравнением Эйнштейна $E = mc^2$. Из этого уравнения следует, что каждому изменению массы должно отвечать и соответствующее изменение энергии. Если при образовании атомных ядер происходит заметное уменьшение массы, это значит, что одновременно выделяется огромное количество энергии. Дефект массы при образовании ядра атома гелия составляет 0,03 а. е. м., а при образовании 1 моля атомов гелия — 0,03 г. Согласно уравнению Эйнштейна, это соответствует выделению $2{,}7 \cdot 10^{12}$ Дж энергии. Чтобы составить себе представление о колоссальной величине этой энергии, достаточно указать, что она примерно равна той энергии, которую может дать в течение часа электростанция, равная по мощности Днепрогэсу.

Энергия связи ядра, рассчитываемая по выражению Эйнштейна $E = mc^2$, определяет устойчивость ядра: чем больше величина выделившейся энергии, тем устойчивее ядро.

Нуклоны распределены приблизительно равномерно по объему ядра. Между образующими ядро частицами действуют два вида сил: электростатические силы взаимного отталкивания положительно заряженных протонов и силы притяжения между всеми частицами, входящими в состав ядра, называемые *ядерными силами*. С возрастанием расстояния между взаимодействующими частицами ядерные силы убывают гораздо более резко, чем силы электростатического взаимодействия. Поэтому их действие заметно проявляется только между очень близко расположенными частицами. Но при ничтожных расстояниях между частицами, составляющими атомное ядро, ядерные силы притяжения превышают силы отталкивания, вызываемые присутствием одноименных зарядов, и обеспечивают устойчивость ядер.

Энергия связи ядра приблизительно прямо пропорционально зависит от числа нуклонов, а энергия связи, приходящаяся на один нуклон, имеет максимальное значение при средних атомных массах. Поэтому средние по массе ядра стабильнее, чем ядра более легкие и более тяжелые. При $Z > 84$ все ядра нестабильные.

Ядра с четными значениями $Z$ и $N$ встречаются гораздо чаще. При этом наиболее устойчивы ядра с количеством нуклонов 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126. Эти числа получили название *магических* и связаны с тем, что, как и для электронов в атоме, для ядер справедлив принцип заполнения оболочек с особенно устойчивыми конфигурациями.

**3.7.1. *Классификация ядер.*** Ядра классифицируются в зависимости от значений $Z$ и $N$. Различают: изотопы, изотоны, изобары и изомеры. *Изотопы* — ядра, имеющие одинаковые числа протонов ($Z$ = const). Название происходит от греческих слов «изос» — одинаковый и «топос» — место. Атомы изотопов обладают одинаковым зарядом ядра (и, следовательно, тождественными химическими свойствами), но разным числом нейтронов (а значит, и разным массовым числом). Так, природный хлор состоит из двух изотопов с массовыми числами 35 и 37, магний — из трех изотопов с массовыми числами 24, 25 и 26. Выше говорилось, что химические свойства изотопов тождественны. Это значит, что если и существует некоторое различие между изотопами в отношении их химических свойств, то оно так мало, что практически не обнаруживается.



Исключение составляют изотопы водорода $^1_1$H и $^2_1$H. Вследствие огромной относительной разницы в их атомных массах (масса атома одного изотопа вдвое больше массы атома другого изотопа) свойства этих изотопов заметно различаются. Изотоп водорода с массовым числом 2 называют дейтерием и обозначают символом D. Дейтерий содержится в обычном водороде в количестве около 0,017%. Известен также радиоактивный изотоп водорода $^3_1$H — тритий (период полураспада около 12 лет), получаемый только искусственным путем; его обозначают символом T.

*Изотоны* — ядра, содержащие равные числа нейтронов ($N$ = const), например, $^{13}_{6}$C и $^{14}_{7}$N.

*Изобары* имеют равные массовые числа ($Z + N$ = const), например, $^{13}_{6}$C и $^{13}_{7}$N.

К *изомерам* относятся такие ядра, которые имеют равные числа и нейтронов, и протонов ($Z$ = const, $N$ = const), но неравные энергии связи ядер.

**3.7.2. *Изотопные индикаторы.*** При изучении механизма химических и биологических процессов широко используют так называемые изотопные индикаторы, или «меченые атомы». Применение их основано на том, что при химических превращениях можно проследить пути перехода интересующего нас элемента, измерив концентрацию одного из его изотопов в каком-либо из взятых для реакции веществ. Так как все изотопы одного и того же элемента ведут себя при химических реакциях практически тождественно, то по изменению состава изотопов данного элемента в тех или иных продуктах реакции можно проследить, куда именно он перешел.

Так, применение тяжелого изотопа кислорода $^{18}_{8}$O при изучении процесса усвоения диоксида углерода растениями (для опытов пользовались диоксидом углерода и водой, обогащенными $^{18}_{8}$O) показало, что процесс идет согласно схемам, в которых изотоп $^{18}_{8}$O отмечен звездочкой:

$$6CO_2 + 12H_2O^* \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2^*$$
$$6CO_2^* + 12H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6^* + 6H_2O^* + 6O_2\,.$$

Таким образом, было установлено, что возвращаемый растениями в атмосферу кислород целиком берется из воды, а не из диоксида углерода.

**3.7.3. *Радиоактивность.*** Сведения об устойчивости атомных ядер получаются при исследовании явления радиоактивности. При этом распад ядер сопровождается излучением: $\alpha$-излучение — ядра гелия $^4_2$He (ион He$^{2+}$), $\beta$-излучение — поток электронов высокой энергии, $\gamma$-излучение — электромагнитные волны более высокой частоты, чем рентгеновское излучение.

**Радиоактивные элементы и их распад.** *Радиоактивностью называется самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер.* Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется *естественной радиоактивностью*. Процессы радиоактивных превращений протекают у разных изотопов с различной скоростью. Эта скорость характеризуется *постоянной радиоактивного распада*, показывающей, какая часть общего числа атомов радиоактивного изотопа распадается в 1 с. Чем больше радиоактивная постоянная, тем быстрее распадается изотоп.

Изучение процессов радиоактивного распада показало, что *количество атомов радиоактивного изотопа, распадающихся в единицу времени, пропорционально имеющемуся в данный момент общему количеству атомов этого изотопа*. Другими словами, всегда распадается одна и та же часть имеющегося числа атомов. Таким образом, если в течение некоторого времени разложилась

половина имевшегося радиоактивного изотопа, то в следующий такой же промежуток времени разложится половина остатка, т. е. вдвое меньше, еще в следующий — вдвое меньше, чем в предыдущий, и т. д. Наблюдая, например, за изменением количества радона, установили, что через 3,85 суток остается половина первоначального количества, еще через 3,85 суток — только 1/4, затем 1/8 и т. д.

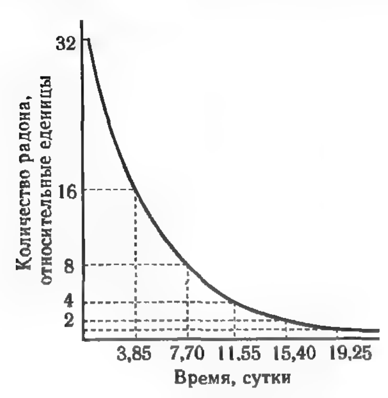



**Рис. 3.2. Зависимость количества нераспавшегося радона от времени.**

Зависимость количества нераспавшегося радона от времени показана на рис. 3.2.

Промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента, называется *периодом полураспада*. Эта величина характеризует продолжительность жизни элемента. Для различных радиоактивных элементов она колеблется от долей секунды до миллиардов лет. Так, период полураспада радона составляет 3,85 суток, радия — 1620 лет, урана — 4,5 миллиарда лет.

К основным видам радиоактивного распада относятся $\alpha$-распад, $\beta$-распад, электронный захват и спонтанное деление. Часто эти виды радиоактивного распада сопровождаются испусканием $\gamma$-лучей, т. е. жесткого (с малой длиной волны) электромагнитного излучения.

При *$\alpha$-распаде* ядро атома испускает два протона и два нейтрона, связанные в ядро атома гелия $^4_2$He; это приводит к уменьшению заряда исходного радиоактивного ядра на 2, а его массового числа на 4. Таким образом, в результате $\alpha$-распада образуется атом элемента, смещенного на два места от исходного радиоактивного элемента к началу периодической системы.

Возможность *$\beta$-распада* связана с тем, что протон и нейтрон представляют собой два состояния одной и той же элементарной частицы — нуклона (от латинского *nucleus* — ядро). При известных условиях (например, когда избыток нейтронов в ядре приводит к его неустойчивости) нейтрон может превращаться в протон, одновременно «рождая» электрон. Этот процесс можно изобразить схемой:

$$\textit{Нейтрон} \longrightarrow \textit{Протон} + \textit{Электрон} \qquad \text{или} \qquad n \longrightarrow p + e^-.$$

При взаимопревращениях протона и нейтрона образуются также другие элементарные частицы (нейтрино и антинейтрино). Поскольку масса покоя и электрический заряд этих частиц равны нулю, их участие в радиоактивных превращениях в приводимых здесь схемах не отражено.

Таким образом, при $\beta$-распаде один из нейтронов, входящих в состав ядра, превращается в протон; возникающий при этом электрон вылетает из ядра, положительный заряд которого на единицу возрастает.

Возможно также превращение протона в нейтрон с образованием позитрона:

$$\textit{Протон} \longrightarrow \textit{Нейтрон} + \textit{Позитрон} \qquad \text{или} \qquad p \longrightarrow n + e^+.$$

Такой процесс может происходить в тех случаях, когда неустойчивость ядра вызвана избыточным содержанием в нем протонов. При этом один из протонов, входящих в состав ядра, превращается в нейтрон, возникающий позитрон вылетает за пределы ядра, а заряд ядра на единицу уменьшается. Такой вид радиоактивного распада называется *позитронным $\beta$-распадом* (или *$\beta^+$-распадом*) в отличие от ранее рассмотренного *электронного $\beta$-распада* (*$\beta^-$-распада*).



Этот вид радиоактивного превращения наблюдается у некоторых искусственно полученных радиоактивных изотопов.

Изменение заряда ядра при $\beta$-распаде приводит к тому, что в результате $\beta$-распада образуется атом элемента, смещенного на одно место от исходного радиоактивного элемента к концу периодической системы (в случае $\beta^-$-распада) или к ее началу (в случае $\beta^+$-распада).

К уменьшению заряда ядра на единицу при сохранении массового числа атома приводит не только $\beta^+$-распад, но и *электронный захват*, при котором один из электронов атомной электронной оболочки захватывается ядром; взаимодействие этого электрона с одним из содержащихся в ядре протонов приводит к образованию нейтрона:

$$e^- + p \longrightarrow n.$$

Электрон чаще всего захватывается из ближайшего к ядру $K$-слоя ($K$-захват), реже из $L$- или $M$-слоев.

*Спонтанным делением* называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (иногда на три или на четыре) ядра элементов середины периодической системы. Варианты такого деления очень разнообразны, так что общих правил смещения по периодической системе не существует; чаще всего происходит распад исходного ядра на тяжелый и легкий осколки, несущие соответственно около 60 и 40 % заряда и массы исходного ядра. Относительное содержание нейтронов в ядрах изотопов тяжелых элементов выше, чем в ядрах устойчивых изотопов середины периодической системы. Поэтому при спонтанном делении распадающееся ядро испускает 2—4 нейтрона; образующиеся ядра все еще содержат избыток нейтронов, оказываются неустойчивыми и поэтому претерпевают последовательный ряд $\beta^-$-распадов.

***Элементы, расположенные в конце периодической системы (после висмута), не имеют стабильных изотопов.*** Подвергаясь радиоактивному распаду, они превращаются в другие элементы. Если вновь образовавшийся элемент радиоактивен, он тоже распадается, превращаясь в третий элемент, и так далее до тех пор, пока не получаются атомы устойчивого изотопа. Ряд элементов, образующихся подобным образом один из другого, называется *радиоактивным рядом*. Примером может служить приводимый ниже ряд урана — последовательность продуктов превращения изотопа $^{238}_{92}$U, составляющего преобладающую часть природного урана; для каждого превращения указан тип радиоактивного распада (над стрелкой) и период полураспада (под стрелкой):

$$\begin{array}{llllll}
{}^{238}_{92}\text{U} & \xrightarrow[4{,}5\cdot10^9\ \text{лет}]{\alpha} & {}^{234}_{90}\text{Th} & \xrightarrow[24\ \text{суток}]{\beta^-} & {}^{234}_{91}\text{Pa} & \xrightarrow[1{,}2\ \text{мин}]{\beta^-} \\
{}^{234}_{92}\text{U} & \xrightarrow[2{,}5\cdot10^5\ \text{лет}]{\alpha} & {}^{230}_{90}\text{Th} & \xrightarrow[8\cdot10^4\ \text{лет}]{\alpha} & {}^{226}_{88}\text{Ra} & \xrightarrow[1620\ \text{лет}]{\alpha} \\
{}^{222}_{86}\text{Rn} & \xrightarrow[3{,}85\ \text{суток}]{\alpha} & {}^{218}_{84}\text{Po} & \xrightarrow[3{,}05\ \text{мин}]{\alpha} & {}^{214}_{82}\text{Pb} & \xrightarrow[27\ \text{мин}]{\beta^-} \\
{}^{214}_{83}\text{Bi} & \xrightarrow[20\ \text{мин}]{\beta^-} & {}^{214}_{84}\text{Po} & \xrightarrow[1{,}6\cdot10^{-4}\ \text{с}]{\alpha} & {}^{210}_{82}\text{Pb} & \xrightarrow[19\ \text{лет}]{\beta^-} \\
{}^{210}_{83}\text{Bi} & \xrightarrow[5\ \text{суток}]{\beta^-} & {}^{210}_{84}\text{Po} & \xrightarrow[138\ \text{суток}]{\alpha} & {}^{206}_{82}\text{Pb} & \text{(устойчив)}
\end{array}$$

Таким образом, конечным продуктом распада является устойчивый изотоп свинца.

При $\beta$-распаде массовое число изотопа не меняется, а при $\alpha$-распаде уменьшается на 4. Поэтому возможно существование четырех радиоактивных рядов: один из них включает изотопы, массовые числа которых выражаются общей формулой $4n$ ($n$ — целое число), второму отвечает общая формула массового числа $4n + 1$, третьему — $4n + 2$ (это и есть радиоактивный ряд урана) и четвертому — $4n + 3$. Действительно, помимо ряда урана, известны еще два

естественных радиоактивных ряда: ряд тория, начинающийся с изотопа $^{232}_{90}Th$ и соответствующий общей формуле массового числа $4n$, и ряд актиния, начинающийся с изотопа $^{235}_{92}U$ и отвечающий общей формуле массового числа $4n+3$. Устойчивые продукты превращений в этих рядах тоже представляют собой изотопы свинца $^{208}_{82}Pb$ и $^{207}_{82}Pb$. Родоначальником четвертого радиоактивного ряда (ряда нептуния) с общей формулой массового числа $4n+1$ служит изотоп искусственно полученного элемента нептуния $^{237}_{93}Np$; здесь конечным продуктом распада является устойчивый изотоп висмута $^{209}_{83}Bi$.

Накопление свинца в результате распада содержащихся в минералах радиоактивных элементов позволяет определить возраст соответствующих горных пород. Зная скорость распада $^{238}_{92}U$, $^{232}_{90}Th$ и $^{235}_{92}U$ и определив их содержание, а также содержание и изотопный состав свинца в минерале, можно вычислить возраст минерала, т. е. время, прошедшее с момента его образования (так называемый *свинцовый метод* определения возраста). Для минералов с плотной кристаллической упаковкой, хорошо сохраняющей содержащиеся в кристаллах газы, возраст радиоактивного минерала можно установить по количеству гелия, накопившегося в нем в результате радиоактивных превращений (*гелиевый метод*). Для определения возраста сравнительно молодых образований (до 70 тыс лет) применяется *радиоуглеродный метод*, основанный на радиоактивном распаде изотопа углерода $^{14}_{6}C$ (период полураспада около 5600 лет). Этот изотоп образуется в атмосфере под действием космического излучения и усваивается организмами, после гибели которых его содержание убывает по закону радиоактивного распада. Возраст органических остатков (ископаемые организмы, торф, осадочные карбонатные породы) может быть определен путем сравнения радиоактивности содержащегося в них углерода с радиоактивностью углерода атмосферы.

**Искусственная радиоктивность.** Оказалось, что некоторые легкие элементы, например бор, магний, алюминий, при «бомбардировке» $\alpha$-частицами испускают позитроны. Причем испускание позитронов продолжается некоторое время после воздействия $\alpha$-частиц. Значит, при бомбардировке $\alpha$-частицами образуются радиоактивные атомы, обладающие определенной продолжительностью жизни, но испускающие не $\alpha$-частицы и не электроны, а позитроны. Таким образом, была открыта *искусственная радиоактивность*.

Например, в случае алюминия процесс протекает в две стадии

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{30}_{15}P + n\,,$$

где $^{30}_{15}P$ — искусственно полученный изотоп фосфора — радиофосфор. Последний неустойчив (период полураспада 3 мин 15 с) и распадается с образованием устойчивого ядра:

$$^{30}_{15}P \longrightarrow ^{30}_{14}Si + e^{+}\,.$$

Аналогичные процессы происходят при бомбардировке $\alpha$-частицами ядер бора и магния.

В настоящее время искусственно получены сотни радиоактивных изотопов химических элементов. Раздел химии, изучающий радиоактивные элементы и их поведение, называется *радиохимией*. Следует различать радиохимию и *радиационную химию*, предметом которой являются химические процессы, протекающие под действием ионизирующих излучений.

Получение изотопа $^{30}_{15}P$ путем бомбардировки атомов алюминия $\alpha$-частицами служит примером *ядерных реакций*, под которыми понимают взаимодействие ядер с элементарными частицами (нейтронами $n$, протонами $p$, $\gamma$-фотонами) или с другими ядрами (например, с $\alpha$-частицами или дейтронами $^{2}_{1}H$). С протеканием ядерных реакций связаны происхождение элементов, возможность их искусственного взаимопревращения и синтеза новых элементов.



При написании уравнений ядерных реакций учитывают, что при потере ядром $\alpha$-частицы массовое число $(Z+N)$ уменьшается на 4, а заряд ядра $(Z)$ уменьшается на 2; при испускании $\beta$-частицы $Z$ увеличивается на 1, а $Z+N$ остается постоянным. Уравнения ядерных реакций должны удовлетворять правилу равенства массовых чисел, а также зарядов исходных веществ и продуктов реакции.

Для осуществления ядерной реакции бомбардирующая частица должна обладать большой энергией. Разработаны и созданы специальные установки (ускорители), позволяющие сообщать заряженным частицам огромную энергию. Для проведения ядерных реакций используются также потоки нейтронов, образующиеся при работе атомных реакторов. Применение этих мощных средств воздействия на атомы позволило осуществить большое число ядерных превращений.

Таким образом был искусственно получен неизвестный до этого элемент с порядковым номером 43, заполнивший соответствующее место в периодической системе и получивший название *технеция* (Tc). Для этого молибден бомбардировали дейтронами:

$$^{98}_{42}Mo + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{99}_{43}Tc + n\,.$$

Особый интерес представил синтез ряда *трансурановых элементов*, расположенных в периодической системе после урана. При поглощении нейтронов ядрами изотопа $^{238}_{92}U$ образуется $\beta$-радиоактивный изотоп урана $^{239}_{92}U$ с периодом полураспада 23 мин. Испуская $\beta$-частицы, $^{239}_{92}U$ превращается в новый элемент — нептуний $^{239}_{93}Np$. Было установлено, что $^{239}_{93}Np$ тоже радиоактивен. Подвергаясь $\beta^{-}$-распаду, он превращается в элемент с порядковым номером 94 — $^{239}_{94}Pu$ — плутоний (Pu). К настоящему времени искусственным путем получены тяжелые элементы вплоть до элемента с порядковым номером 109 — мейтнерия.

Изучение ядерных реакций открыло путь к практическому использованию внутриядерной энергии. Оказалось, что наибольшая энергия связи нуклонов в ядре (в расчете на один нуклон) отвечает элементам средней части периодической системы. Это означает, что как при распаде ядер тяжелых элементов на более легкие (*реакции деления*), так и при соединении ядер легких элементов в более тяжелые ядра (*реакции термоядерного синтеза*) должно выделяться большое количество энергии.

Первая ядерная реакция, которую применили для получения энергии, представляет собой реакцию деления ядра $^{235}_{92}U$ под действием проникающего в ядро нейтрона. При этом образуются два новых ядра — осколка близкой массы, испускается несколько нейтронов (так называемые вторичные нейтроны) и освобождается огромная энергия: при распаде 1 г $^{235}_{92}U$ выделяется $7{,}5 \cdot 10^{7}$ кДж, т. е. больше, чем при сгорании 2 т каменного угля. Вторичные нейтроны могут захватываться другими ядрами $^{235}_{92}U$ и, в свою очередь, вызывать их деление. Таким образом, число отдельных актов распада прогрессивно увеличивается, возникает *цепная реакция* деления ядер урана.

Не все вторичные нейтроны участвуют в развитии этого цепного процесса: некоторые из них успевают вылететь за пределы куска урана, не успев столкнуться с ядром способного к делению изотопа. Поэтому в небольшом куске урана начавшаяся цепная реакция может оборваться: для ее непрерывного продолжения масса куска урана должна быть достаточно велика, не меньше так называемой *критической массы*. При делении урана цепной процесс может приобрести характер взрыва: именно это и происходит при взрыве атомной бомбы. Для получения же управляемой реакции деления необходимо регулировать скорость процесса, меняя число нейтронов, способных продолжать реакцию. Это достигается введением в реакционный объем стержней, содержащих элементы, ядра

которых интенсивно поглощают нейтроны (к подобным элементам принадлежит, например, кадмий).

Кроме $^{235}_{92}U$ для получение ядерной энергии используют плутоний $^{239}_{94}Pu$, синтезируемый из $^{238}_{92}U$, и изотоп урана $^{233}_{92}U$, получаемый из природного изотопа тория $^{232}_{90}Th$:

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + n \longrightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th}; \qquad {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} + \beta^-; \qquad {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \longrightarrow {}^{233}_{92}\mathrm{U} + \beta^- .$$

Изотопы $^{239}_{94}Pu$ и $^{233}_{92}U$, подобно изотопу $^{235}_{92}U$, захватывая нейтрон, подвергаются делению.

Реакция ядерного синтеза также может служить источником энергии. Так, при образовании ядра атома гелия из ядер дейтерия и трития

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n$$

на каждый грамм реакционной смеси выделяется $35 \cdot 10^7$ кДж, т. е. почти в 5 раз больше, чем при распаде 1 г $^{235}_{92}U$. Превращение имеющихся на Земле запасов дейтерия (около $4 \cdot 10^{13}$ т) в гелий могло бы поэтому стать практически неисчерпаемым источником энергии для человечества. Однако для проведения реакций ядерного синтеза подобного типа (термоядерных реакций) необходима очень высокая температура (свыше 1 млн градусов). Пока удалось осуществить только неуправляемую термоядерную реакцию, приводящую к взрыву огромной мощности: на этом процессе основано действие водородной бомбы. В настоящее время в ряде стран проводятся интенсивные исследования, ставящие целью овладение управляемым процессом термоядерного синтеза.

Глава 4

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Свойства атома определяются, главным образом, строением его электронных оболочек. Но для химии не менее важен другой вопрос — как образуются и чем определяются свойства мельчайших образований вещества — молекул.

## 4.1. Молекулы

С физической точки зрения *молекула — это некоторая совокупность атомов, которая обладает рядом характерных отличительных свойств*. Однако, свойства вещества связаны как со свойствами отдельных молекул, так и их объединений — целых ансамблей. В газообразном и жидком состоянии определяющим часто является молекулярное строение вещества, в твердой фазе и для химии полимеров уже необходимо знать характер взаимодействия отдельных молекул между собой.

Характерные свойства молекулы — такие свойства, которые позволяют ее идентифицировать. К ним относятся качественный и количественный состав, пространственное расположение атомов, энергия взаимодействия атомов, реакционная способность и др.

Например:

молекулы, имеющие различный качественный состав:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | $N_2$ | $O_2$ | $Cl_2$ | $S_n$ | C | C |
| водород | азот | кислород | хлор | сера | алмаз | графит |

молекулы, имеющие одинаковый качественный, но различный количественный состав:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $N_2O$ | NO | $N_2O_3$ | $NO_2$ | $N_2O_4$ | $N_2O_5$ |
| оксид азота (I) закись азота | оксид азота (II) окись азота | оксид азота (III) азотистый ангидрид | оксид азота (IV) двуокись азота | димер оксида азота (IV) тетраокись диазота | оксид азота (V) азотный ангидрид |

молекулы, имеющие различные качественный и количественный составы:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HNO_3$ | $CH_3OH$ | $AlCl_3$ | $Zn(OH)_2$ | $SiO_2$ (кварц) |
| азотная кислота | метиловый спирт | хлорид алюминия | гидроксид цинка | диоксид кремния — кварц |

Обобщением этих и других свойств молекулы является понятие ее структуры. *Структура молекулы* складывается из молекулярной и электронной структур. *Молекулярная структура* включает типы и порядок расположения атомов молекулы в пространстве, длины связей и углы между ними, короче говоря, координаты всех атомов молекулы. Свойства молекулы и ее способность вступать в химическое взаимодействие с другими молекулами (*реакционная способность*) зависят не только от прочности химических связей в молекуле, но в значительной мере и от ее пространственного строения. Раздел химии, изучающий геометрическую структуру молекул, их пространственное строение, называется *стереохимией*.

*Электронная структура* — это сведения о состоянии и характере движения электронов в молекуле: состав и вид волновых функций, описывающих движение электронов, энергия электронов, распределение электронной плотности в пределах молекулы, энергии взаимодействия отдельных атомов и целых групп атомов, различные виды энергии молекулы в целом и др.

Молекулярная и электронная структура — две взаимосвязанные характеристики молекулы. Но основная информация о молекулярной структуре, т. е. геометрическом строении молекул в настоящее время получается из экспериментальных данных, а понимание электронной структуры возможно лишь с привлечением той или иной теории электронного строения.

*Число атомов в молекуле не ограничено.* Молекулы газов могут содержать один атом (например, в веществе — аргоне, Ar), два ($O_2$); может быть небольшое число атомов, измеряемое десятками ($S_8$). Молекулы гемоглобина, белка ответственного за перенос кислорода из легких к тканям тела, имеют эмпирическую формулу $(C_{738}H_{1165}O_{208}N_{203}S_2Fe)_n$ и содержат тысячи атомов. Очень большое количество атомов часто содержат молекулы твердых веществ. Так, алмаз, практически представляет молекулу-кристалл, с числом атомов углерода, соизмеримым со значением постоянной Авогадро. Принято молекулы с числом атомов приблизительно до 100 и содержащих повторяющиеся группировки атомов условно называть *олигомерами*, а более крупные относят к полимерным молекулам или, просто, *полимерам*.

*Молекула конкретного строения не обязательно должна существовать при нормальных условиях.* Молекулы щелочных элементов при обычных условиях — полимерны, а при высоких температурах, в газовой фазе, они двухатомны.

*Объединение атомов в молекулу происходит за счет образования химических связей.* Этот процесс сопровождается понижением энергии системы, причем избыток энергии выделяется в виде теплоты. Чем прочнее химическая связь, тем больше энергии нужно затратить для ее разрыва, поэтому энергия разрыва связи служит мерой ее прочности. Энергия разрыва связи всегда положительна: в противном случае химическая связь самопроизвольно разрывалась бы с выделением энергии. *Из этого следует, что при образовании химической связи энергия всегда выделяется за счет уменьшения потенциальной энергии системы*[1] *взаимодействующих электронов и ядер.* Поэтому потенциальная энергия образующейся частицы (молекулы, кристалла) всегда меньше, чем суммарная потенциальная энергия исходных свободных атомов. Таким образом, условием образования химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов.

## 4.2. Теория химического строения

Основные понятия о строении молекул были заложены в теории химического строения А. М. Бутлерова (1861 г.). Главные положения этой теории следующие:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.
2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.
3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», т. е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

---

[1] Здесь и ниже системой будем называть совокупность взаимодействующих частиц (атомов, атомных ядер, электронов и др.).



Таким образом, свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и внутренней структурой молекул, определенным порядком соединения между собой атомов, образующих молекулу. Эту внутреннюю структуру Бутлеров называл «химическим строением».

Особенно важной была идея о том, что атомы, соединяясь в определенном порядке в соответствии с их валентностью, взаимно влияют друг на друга таким образом, что частично изменяется их собственная природа. Так, свойства атома водорода существенно меняются в зависимости от того, соединен ли он с атомом хлора (в молекуле HCl), кислорода (в молекуле $H_2O$) или азота (в молекуле $NH_3$). В первом случае в водных растворах атом водорода сравнительно легко отщепляется от молекулы HCl в виде иона $H^+$, что и определяет кислотные свойства хлороводорода; от молекулы воды ион водорода отщепляется с гораздо бо́льшим трудом, так что кислотные свойства выражены у воды весьма слабо; наконец, для молекулы аммиака отщепление иона водорода еще менее характерно — аммиак ведет себя как основание. Особенно многообразно проявляется взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.

Из теории химического строения вытекает возможность изображать строение молекул в виде *структурных формул*, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая черточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Так, строение молекул хлороводорода (HCl), хлорноватистой (HClO) и хлорноватой ($HClO_3$) кислот выражается следующими структурными формулами:

H—Cl — хлороводород

H—O—Cl — хлорноватистая кислота

H—O—Cl(=O)=O — хлорноватая кислота

Эти формулы прежде всего показывают, что только в молекуле HCl атом водорода непосредственно связан с атомом хлора, тогда как в молекулах HClO и $HClO_3$ он соединен не с хлором, а с атомом кислорода. Кроме того, структурная формула хлорноватой кислоты указывает на неравноценность атомов кислорода; в ее молекуле каждый из двух атомов кислорода соединен с атомом хлора двумя валентными связями, а третий связан одновременно с атомами хлора и водорода.

Структурные формулы позволяют, например, понять причину различий в некоторых свойствах ортофосфорной ($H_3PO_4$), фосфористой ($H_3PO_3$) и фосфорноватистой ($H_3PO_2$) кислот. Молекулы каждой из этих кислот содержат по три атома водорода. Приведем их структурные формулы:

(H—O)₃P=O — ортофосфорная кислота

(H—O)₂P(H)=O — фосфористая кислота

H—O—P(H)(H)=O — фосфорноватистая кислота

Как видно, в молекуле ортофосфорной кислоты каждый атом водорода соединен с атомом кислорода. Все эти атомы водорода способны замещаться атомами металлов: поэтому $H_3PO_4$ трехосновна. В молекуле фосфористой кислоты только два атома водорода непосредственно связаны с атомами кислорода и способны

замещаться атомами металлов: эта кислота двухосновна. В молекуле же фосфорноватистой кислоты с атомом кислорода связан лишь один атом водорода, что и обусловливает ее одноосновность.

Изображение химического строения молекул с помощью структурных формул особенно важно при изучении органических веществ.

Структурные формулы отражают лишь порядок соединения атомов друг с другом, а не взаимное расположение атомов в пространстве. Изображение химического строения с помощью структурных формул допустимо только для веществ, состоящих из молекул. Между тем многие вещества состоят из полимерных молекул (например, карбид кремния SiC) или имеют ионное строение (например, хлорид натрия NaCl). Структура подобных веществ определяется типом их *кристаллической решетки* и будет подробнее рассмотрена в гл. 5.

Теория химического строения объяснила явление *изомерии*, которое заключается в существовании соединений, обладающих одним и тем же качественным и количественным составом, но разными свойствами. Такие соединения были названы *изомерами*.

Явление изомерии будет подробно рассмотрено при изучении органических соединений, среди которых оно очень распространено. Следует, однако, иметь в виду, что изомерия присуща и неорганическим веществам. Так, серебряные соли гремучей кислоты AgONC и циановой кислоты AgNCO имеют одинаковый состав, тогда как свойства этих веществ сильно различаются. С примерами изомерии мы встретимся и при изучении комплексных соединений.

Разрабатывая теорию химического строения, Бутлеров не ставил перед собой задачу выяснения природы химической связи, справедливо считая, что химия в то время еще не была готова к решению этой задачи. Действительно, необходимой предпосылкой создания теории химической связи было выяснение строения атома. Лишь после того, как стали известны основные черты электронной структуры атомов, появилась возможность для разработки такой теории. В 1916 г. Дж. Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам; эта идея послужила исходным пунктом для разработки современной теории *ковалентной связи*. В том же 1916 г. В. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой принимает электроны; при этом первый атом превращается в положительно заряженный, а второй — в отрицательно заряженный ион; взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов и приводит к образованию устойчивого соединения. Дальнейшее развитие идей Косселя привело к созданию современных представлений о *ионной связи*.

## 4.3. Образование химической связи. Понятие о квантовой химии

Сведения об электронном строении молекулы можно получить, решив для нее уравнение Шредингера. Возникающая при этом трудность заключается в том, что точное решение этого уравнения возможно лишь для системы из двух тел. В молекулах практически важных веществ содержится до 100 и более электронов и большое число ядер атомов. Поэтому суть возможных теоретических методов исследования строения молекул заключается в нахождении приближенного способа решения уравнения Шредингера.

Приближенные способы решения уравнения Шредингера для систем, состоящих из многих ядер и электронов, интерпретация полученных решений в удобных и общепринятых терминах и понятиях, изучение и прогнозирование свойств молекулярных систем, новых веществ и материалов является объектом изучения специального раздела химии — *квантовой химии*.



В зависимости от типов атомов, образующих химическую связь, выделяют и типы химической связи: ковалентную, ионную, металлическую и др.

Химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, участвующих в образовании молекулы или кристалла. Независимо от типов химической связи причина ее образования — одна. *Химическая связь образуется, если электроны взаимодействующих атомов получают возможность двигаться одновременно вблизи положительных зарядов нескольких ядер.* Задача заключается в том, чтобы достаточно правильно описать главные детали этого движения многих частиц и научиться рассчитывать в различных участках молекулы электронную плотность, обеспечивающую «связывание» атомов. Оказалось, что получить даже качественно правильные решения уравнения Шредингера удается не всегда. Поэтому в настоящее время применяются для объяснения свойств химической связи разнообразные приближенные теории, часто сильно отличающиеся друг от друга. Из методов квантовой химии наиболее известны два подхода к расчету молекулярных систем — *метод валентных связей* (метод ВС) и *метод молекулярных орбиталей* (метод МО).

Метод ВС основан на предположении, что химическая связь обеспечивается двумя электронами, движущимися в ограниченном участке электростатического поля двух ядер. Это предположение получило название *концепции двухэлектронных локализованных связей*. Эксперименты показывают, что многие химические связи локализованы, т. е. электронная плотность сосредоточена в межатомном пространстве и поэтому такая химическая связь почти независима от других связей.

Метод МО представляет собой естественное распространение модели атома, как системы из ядра и электронных оболочек, на случай молекулы. В атоме электроны двигаются в центральном поле единственного положительно заряженного ядра. В молекуле же электроны двигаются в многоцентровом поле положительно заряженных ядер и описываются своими функциями, которые подобно атомным функциям — АО, называются молекулярными орбиталями — МО.

В настоящее время при изучении многочисленных химических проблем доминирующее положение занял метод МО. Метод МО очень удобен для того, чтобы можно было переложить на «плечи» компьютеров неизбежную громадную вычислительную работу. Хотя в предельном случае по мере усовершенствования методы ВС и МО дают одинаковые результаты, применение метода ВС сопровождается большими математическими и вычислительными трудностями. В более простых же своих вариантах, удобных для повседневного применения, метод ВС иногда дает даже качественно неверные результаты. Метод МО точнее и правильнее описывает свойства многих систем, для которых метод ВС оказывается неприемлемым. Принципиально важно то, что метод МО является естественным следствием представлений об АО в атомах, перенесенных на случай молекулы.

**4.3.1.** ***Основные положения метода валентных связей.*** Впервые приближенное решение уравнения Шредингера для одной из простейших молекул — молекулы водорода было произведено в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном. Эти авторы сначала рассмотрели систему из двух атомов водорода, находящихся на большом расстоянии друг от друга. При этом условии можно учитывать только взаимодействие каждого электрона со «своим» ядром, а всеми остальными взаимодействиями (взаимное отталкивание ядер, притяжение каждого электрона к «чужому» ядру, взаимодействие между электронами)

можно пренебречь. Тогда оказывается возможным выразить зависимость волновой функции рассматриваемой системы от координат и тем самым определить плотность общего электронного облака (электронную плотность) в любой точке пространства. (Напомним, что плотность электронного облака пропорциональна квадрату волновой функции.)

Далее Гейтлер и Лондон предположили, что найденная ими зависимость волновой функции от координат сохраняется и при сближении атомов водорода. При этом, однако, необходимо уже учитывать и те взаимодействия (между ядрами, между электронами и т. д.), которыми при значительном удалении атомов друг от друга можно было пренебрегать. Эти дополнительные взаимодействия рассматриваются как некоторые поправки («возмущения») к исходному состоянию электронов в свободных атомах водорода.

В результате были получены уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии $E$ системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния $r$ между ядрами этих атомов. При этом оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов (рис. 4.1, кривая *а*) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. В

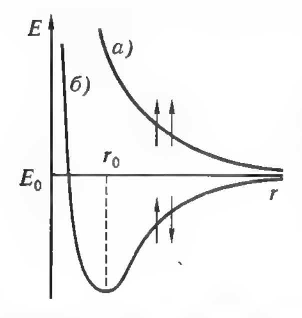



**Рис. 4.1. Зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода от межатомного расстояния:** *а* — при одинаково направленных спинах электронов; *б* — при противоположно направленных спинах; $E_0$ — энергия системы из двух невзаимодействующих атомов водорода; $r_0$ — равновесное межъядерное расстояние в молекуле водорода.

последнем случае для сближения атомов требуется затрата энергии, так что такой процесс оказывается энергетически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает. При противоположно направленных спинах (рис. 4.1. кривая *б*) сближение атомов до некоторого расстояния $r_0$ сопровождается уменьшением энергии системы. При $r = r_0$ система обладает наименьшей потенциальной энергией, т. е. находится в наиболее устойчивом состоянии; дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии. Но это и означает, что в случае противоположно направленных спинов электронов образуется молекула $H_2$ — устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения («перекрывания») электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов (рис. 4.2).

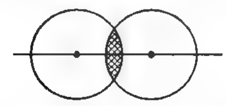


**Рис. 4.2. Схема перекрывания электронных облаков 1*s*-электронов в молекуле водорода.**

Вследствие такого взаимопроникновения плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно заряженных электронов, так что в результате образуется устойчивая молекула.



Таким образом, проведенное исследование позволило сделать вывод, что химическая связь в молекуле водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, принадлежащей обоим атомам. Разработанная на этой основе теория химической связи и для более сложных молекул получила название *метода валентных связей*. Важным положением является то, что всякий раз, когда химическая связь образуется, спины пары электронов должны быть антипараллельными. Это находится в соответствии с принципом Паули и подчеркивает, что при образовании химической связи электроны переходят в новое квантовое состояние.

Наличие спаренных электронов является «индикатором» наличия химической связи, но не причиной ее образования. Изучение причины образования химической связи к настоящему времени показало, что энергия системы из двух атомов понижается тогда, когда электроны с большей вероятностью находятся в межъядерном пространстве (как бы «задерживаются» в этой области). Такая задержка приводит к понижению их кинетической энергии, в результате отрицательная составляющая полной энергии молекулы преобладает, молекула становится устойчивой или, как говорят, образуется химическая связь.

Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул. Хотя этот метод не оказался универсальным и в ряде случаев не в состоянии правильно описать структуру и свойства молекул, все же он сыграл большую роль в разработке квантово-механической теории химической связи и не потерял своего значения до настоящего времени в качественном понимании природы химической связи.

В основе метода ВС лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам. Комбинации таких двухэлектронных двухцентровых связей, отражающие электронную структуру молекулы, получили название *валентных схем.*

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

При оценке степени перекрывания электронных облаков следует учитывать знаки волновых функций электронов. Поскольку электронам присущи волновые свойства, то при взаимодействии двух электронов образуется общая «электронная волна». Там, где амплитуды исходных волн имеют одинаковые знаки, при их сложении возникает суммарная волна с амплитудой, имеющей большее абсолютное значение, чем исходные амплитуды. Напротив, там, где амплитуды исходных волн имеют различные знаки, при их сложении возникает суммарная волна с амплитудой, имеющей меньшее абсолютное значение, — волны будут «гасить» друг друга. Но, как уже указывалось, роль амплитуды электронной волны играет волновая функция — атомная орбиталь. Поэтому в тех областях пространства, где АО взаимодействующих электронов имеют одинаковые знаки, абсолютное значение волновой функции образующегося общего электронного облака будет больше, чем значения АО у изолированных атомов. При этом будет возрастать и плотность электронного облака. Здесь происходит *положительное перекрывание* электронных облаков, которое приводит к взаимному притяжению ядер. В тех же областях пространства, где знаки волновых функций взаимодействующих электронов противоположны, абсолютное значение суммарной волновой функции будет меньше, чем у изолированных атомов. Здесь плотность электронного облака, будет уменьшаться. В этом случае имеет место *отрицательное перекрывание*, приводящее к взаимному отталкиванию ядер.

Некоторые возможные варианты перекрывания АО изображены на рис. 4.3.

Для наглядного изображения валентных схем обычно пользуются следующим способом. Электроны, находящиеся во внешнем электронном слое, обозначают точками, располагаемыми вокруг химического символа атома. Общие для двух атомов электроны показывают точками, помещаемыми между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами общих точек. Применяя эти обозначения, образование молекулы водорода можно представить следующим образом:

$$\mathrm{H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{:}H}\ .$$

**Рис. 4.3. Схемы различных случаев перекрывания атомных орбиталей:** *а* и *б* — положительное перекрывание; *в* — отрицательное перекрывание; *г* — суммарное перекрывание, равное нулю.

Эта схема показывает, что при соединении двух атомов водорода в молекулу каждый из атомов приобретает устойчивую двухэлектронную оболочку, подобную электронной оболочке атома гелия.

Аналогичными схемами можно представить образование молекулы азота:

$$\mathrm{{:}\dot{N}\cdot + \cdot\dot{N}{:} \longrightarrow {:}N{⋮⋮}N{:}}\ .$$

При соединении двух атомов азота в молекулу общими становятся три пары электронов (*тройная связь*); благодаря этому наружная оболочка каждого атома дополняется до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации атома неона.

Строение молекул некоторых сложных веществ — аммиака, воды, диоксида углерода и метана — можно изобразить схемами:

| аммиак | вода | диоксид углерода | метан |
|---|---|---|---|
| H<br>:N:H<br>H | H:Ö:H | Ö::C::Ö | H<br>H:C:H<br>H |

В молекуле аммиака каждый из трех атомов водорода связан с атомом азота парой общих электронов (один электрон от атома водорода, другой — от атома азота). Таким образом, азот имеет восьмиэлектронную внешнюю оболочку, а ядро каждого атома водорода окружено двумя электронами, образующими устойчивую «гелиевую» оболочку. Такие же оболочки имеют атомы водорода в молекулах воды и метана. В молекуле диоксида углерода, где атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двумя парами электронов (*двойная связь*), все три атома имеют восьмиэлектронные внешние оболочки.

Из приведенных схем видно, что каждая пара электронов, связывающих два атома, соответствует одной черточке, изображающей ковалентную связь в структурных формулах:

| аммиак | вода | диоксид углерода | метан |
|---|---|---|---|
| H<br>\|<br>N—H<br>\|<br>H | H—O—H | O═C═O | H<br>\|<br>H—C—H<br>\|<br>H |



Число таких общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами, или, иначе говоря, число образуемых атомом ковалентных связей, называется *ковалентностью* по методу ВС (или *спинвалентностью* — по числу неспаренных электронов, предоставляемых атомом для образования связи) элемента в соответствующем соединении. Так, спинвалентность азота в молекулах $N_2$ и $NH_3$ равна трем, спинвалентность кислорода в молекулах $H_2O$ и $CO_2$ — двум, спинвалентность углерода в молекулах $CH_4$ и $CO_2$ — четырем.

Метод ВС позволяет понять способность атомов к образованию определенного числа ковалентных связей, объясняет направленность ковалентной связи, дает удовлетворительное описание структуры и свойств большого числа молекул. Однако в ряде случаев метод ВС не может объяснить природу образующихся химических связей или приводит к неверным заключениям о свойствах молекул. Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем, еще в конце XIX века было установлено существование довольно прочного молекулярного иона водорода $H_2^+$: энергия разрыва связи составляет здесь 256 кДж/моль. Однако никакой электронной пары в этом случае образоваться не может, поскольку в состав иона $H_2^+$ входит всего один электрон. Таким образом, метод ВС не дает удовлетворительного объяснения существованию иона $H_2^+$. Далее, образование молекулы кислорода $O_2$ описывается методом ВС как результат создания двух общих электронных пар. Согласно такому описанию, молекула $O_2$ не содержит неспаренных электронов. Однако магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле $O_2$ имеются два неспаренных электрона.

На основе метода ВС трудно объяснить и то, что отрыв электронов от некоторых молекул приводит к упрочнению химической связи. Так, энергия разрыва связи в молекуле $F_2$ составляет 155 кДж/моль, а в молекулярном ионе $F_2^+$ — 320 кДж/моль; аналогичные величины для молекул $O_2$ и молекулярного иона $O_2^+$ составляют соответственно 494 и 642 кДж/моль. Приведенные здесь и многие другие факты получают удовлетворительное объяснение на основе метода молекулярных орбиталей.

**4.3.2.** ***Основные положения метода молекулярных орбиталей. Приближение* МО ЛКАО.** Большой вклад в разработку метода МО внес Р. Малликен. Исходные положения метода МО заключаются в следующем:

1. Вся молекула рассматривается как единое целое, состоящее из ядер (бывших атомов) и электронов (ранее принадлежавших атомам).

2. Все электроны являются общими для всех ядер, т. е. химические связи являются многоцентровыми и каждая связь простирается между всеми ядрами в той или иной степени. Таким образом, с точки зрения метода МО двухцентровая связь представляет собой лишь частный случай многоцентровой химической связи.

3. Состояние электронов в молекуле описывается решением соответствующего уравнения Шредингера для молекулярной системы.

В принципе, это уравнение должно состоять из члена кинетической энергии и члена потенциальной энергии сразу для всех электронов. Но решение одного уравнения с таким большим количеством переменных (индексы и координаты всех электронов) невозможно, поэтому вводится понятие одноэлектронного приближения.

*Одноэлектронное приближение* предполагает, что можно рассматривать каждый электрон движущимся в поле ядер и усредненном поле остальных электронов молекулы. Это означает, что каждый $i$-й электрон в молекуле описывается своей собственной функцией $\Psi_i$ и имеет свою собственную энергию $E_i$. В

соответствии с этим, для каждого электрона в молекуле можно составить свое уравнение Шредингера. Тогда для $n$ электронов необходимо решить $n$ уравнений. Это осуществляется методами матричного исчисления с помощью компьютеров.

При решении уравнения Шредингера для многоцентровой и многоэлектронной системы получаются решения в виде одноэлектронных волновых функций — МО, их энергий и электронной энергии всей молекулярной системы как целого.

Распределение электронов по МО в рамках одноэлектронного приближения основано на тех же принципах, что и в теории строения атома — распределение по атомным орбиталям: принципе минимума энергии, принципе Паули, правиле Хунда.

В одноэлектронном приближении метод молекулярных орбиталей описывает каждый электрон своей орбиталью. Как в атоме есть атомные орбитали, так и в молекуле есть молекулярные орбитали. Различие заключается в том, что молекулярные орбитали — многоцентровые. Как же зависят вид и энергия МО от типов входящих в состав молекулы атомов?

Рассмотрим электрон, расположенный на МО $\Psi_i$ нейтральной молекулы, в тот момент времени, когда он находится вблизи ядра некоторого атома $m$. В этой области пространства потенциальное поле создается, в основном, ядром атома $m$ и находящимися вблизи электронами. Поскольку молекула в целом нейтральна, притяжение между рассматриваемым электроном и каким-либо другим ядром $n$ приблизительно компенсируется отталкиванием между рассматриваемым электроном и электронами, находящимися вблизи ядра $n$. Значит, вблизи ядра движение электрона будет приближенно таким же, как и в отсутствие остальных атомов. Поэтому в орбитальном приближении МО $\Psi_i$ вблизи ядра $m$ должна быть похожа на одну из АО этого атома. Поскольку АО имеют существенные значения только вблизи своих ядер, можно приблизительно представить МО $\Psi_i$ в виде ***линейной комбинации атомных орбиталей*** (ЛКАО) отдельных атомов. Такое представление $\Psi_i$ получило название приближения МО ЛКАО.

Например, для простейшей молекулярной системы, состоящей из двух ядер атомов водорода, учитывая 1$s$-АО , описывающие движение электрона в атоме Н, МО представляется в виде:

$$\Psi_i = c_{i1} \cdot \phi_1 + c_{i2} \cdot \phi_2,$$

где $i$ — номер (индекс) МО, 1 и 2 — индексы первой $s$-АО ($\phi_1$) для электрона вблизи первого ядра и второй $s$-АО ($\phi_2$) для электрона вблизи второго ядра. Величины $c_{i1}$ и $c_{i2}$ — численные коэффициенты, которые и находятся решением уравнения Шредингера. Они показывают вклад каждой АО в конкретную МО. В общем случае коэффициенты принимают значения, лежащие в интервале от $-1$ до $+1$. Если в выражении для конкретной МО один из коэффициентов преобладает, то это отвечает тому, что электрон, находясь на данной МО, в основном находится вблизи того ядра и описывается в основном именно той АО, чей коэффициент больше. Если коэффициент перед АО близок к нулю, то это означает, что пребывание электрона в области, описываемой данной АО маловероятно. По физическому смыслу квадраты данных коэффициентов определяют вероятность нахождения электрона в области пространства и энергий, описываемых данной АО.

Для любой другой системы, включающей $k$ АО, молекулярная орбиталь в приближении МО ЛКАО запишется в общем виде следующим образом:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{k} c_{i\mu} \cdot \phi_\mu,$$



где $\sum$ — оператор суммирования, $\mu$ — индекс АО, пробегающий значения от 1 до $k$.

В приближении МО ЛКАО всегда образуется столько МО, сколько было исходных АО электронов всех ядер системы.

| ***Количество*** МО ***равно суммарному количеству*** АО.

Так, для выше приведенного примера системы $H_2$ или $H_2^+$, $H_2^-$ — общее количество АО равно двум, поэтому образуются только две МО. Значит, индекс МО может принимать лишь два значения 1 и 2, а для молекулярных систем $H_2$, $H_2^+$, $H_2^-$ могут быть по две МО:

$$\Psi_1 = c_{11} \cdot \phi_1 + c_{12} \cdot \phi_2; \qquad \Psi_2 = c_{21} \cdot \phi_1 + c_{22} \cdot \phi_2,$$

где коэффициенты $c_{11}$, $c_{12}$, $c_{21}$, $c_{22}$ для каждой молекулярной системы принимают свои значения.

В случае молекулы $O_2$ необходимо рассматривать уже 10 МО, так как в их образовании «участвуют» 1$s$-, 2$s$-, 2$p_x$-, 2$p_y$-, 2$p_z$-АО, т. е. по 5 орбиталей от каждого атома.

Для уяснения физического смысла такого подхода вспомним, что волновая функция $\Psi$ соответствует амплитуде волнового процесса, характеризующего состояние электрона. Как известно, при взаимодействии, например, звуковых или электромагнитных волн их амплитуды складываются. Как видно, приведенное уравнение разложения МО на составляющие АО равносильно предположению, что амплитуды молекулярной «электронной волны» (т. е. молекулярная волновая функция) тоже образуются сложением амплитуд взаимодействующих атомных «электронных волн» (т. е. сложением атомных волновых функций). При этом, однако, под влиянием силовых полей ядер и электронов соседних атомов волновая функция каждого атомного электрона изменяется по сравнению с исходной волновой функцией этого электрона в изолированном атоме. В методе МО ЛКАО эти изменения учитываются путем введения коэффициентов $c_{i\mu}$, где индекс $i$ определяет конкретную МО, а индекс $\mu$ — конкретную АО. Так что при нахождении молекулярной волновой функции складываются не исходные, а измененные амплитуды — $c_{i\mu} \cdot \phi_\mu$.

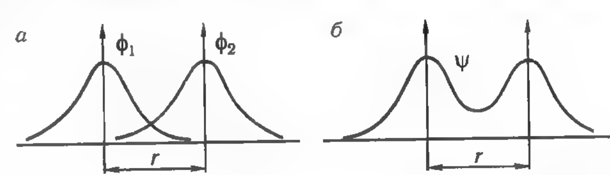



**Рис. 4.4. Схема образования связывающей МО из атомных 1-$s$ орбиталей.**

Выясним, какой вид будет иметь молекулярная волновая функция $\Psi_1$, образованная в результате взаимодействия волновых функций $\phi_1$ и $\phi_2$ — 1$s$-орбиталей двух одинаковых атомов. Для этого найдем сумму $c_{11} \cdot \phi_1 + c_{12} \cdot \phi_2$. В данном случае оба рассматриваемых атома одинаковы, так что коэффициенты $c_{11}$ и $c_{12}$ равны по величине ($c_{11} = c_{12} = c_1$) и задача сводится к определению суммы $c_1(\phi_1 + \phi_2)$. Поскольку постоянный коэффициент $c_1$ не влияет на вид искомой молекулярной волновой функции, а только изменяет ее абсолютные значения, мы ограничимся нахождением суммы $(\phi_1 + \phi_2)$. Для этого расположим ядра взаимодействующих атомов на том расстоянии друг от друга ($r$), на котором они находятся в молекуле, и изобразим волновые функции 1$s$-орбиталей этих атомов (рис. 4.4, $а$).

Чтобы найти молекулярную волновую функцию $\Psi_1$, сложим величины $\phi_1$ и $\phi_2$: в результате получится кривая, изображенная на рис. 4.4, $б$. Как видно, в пространстве между ядрами значения молекулярной волновой функции $\Psi_1$

больше, чем значения исходных атомных волновых функций. Но квадрат волновой функции характеризует вероятность нахождения электрона в соответствующей области пространства, т. е. плотность электронного облака. Значит, возрастание $\Psi_1$ в сравнении с $\phi_1$ и $\phi_2$ означает, что при образовании МО плотность электронного облака в межъядерном пространстве увеличивается. В результате образуется химическая связь. Поэтому МО рассматриваемого типа называется *связывающей*.

В данном случае область повышенной электронной плотности находится вблизи оси связи, так что образовавшаяся МО относится к *σ-типу*. В соответствии с этим, связывающая МО, полученная в результате взаимодействия двух атомных 1*s*-орбиталей, обозначается $\sigma_{1s}^{\text{св}}$.

Электроны, находящиеся на связывающей МО, называются *связывающими электронами*.

Рассмотрим теперь другую молекулярную орбиталь $\Psi_2$. По причине симметрии системы мы опять должны предположить, что коэффициенты перед АО в выражении для МО $\Psi_2 = c_{21} \cdot \phi_1 + c_{22} \cdot \phi_2$ должны быть равны по модулю. Но тогда они должны отличаться друг от друга знаком: $c_{21} = -c_{22} = c_2$.

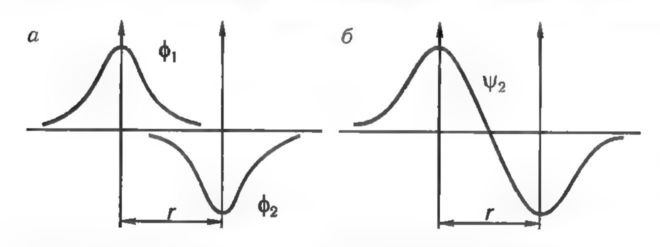



**Рис. 4.5. Схема образования разрыхляющей МО из атомных 1*s*-орбиталей.**

Значит, кроме случая, изображенного на рис. 4.4 *а*, где знаки вкладов обеих волновых функции одинаковы, возможен и случай, когда знаки вкладов 1*s*-АО различны. Такой случай представлен на рис. 4.5, *а*: здесь вклад 1*s*-АО одного атома положителен, а другого — отрицателен. При сложении этих волновых функций получится кривая, показанная на рис. 4.5, *б*. Молекулярная орбиталь, образующаяся при подобном взаимодействии, характеризуется уменьшением абсолютной величины волновой функции в межъядерном пространстве по сравнению с ее значением в исходных атомах: на оси связи появляется даже узловая точка, в которой значение волновой функции, а, следовательно, и ее квадрата, обращается в нуль. Это означает, что в рассматриваемом случае уменьшится и плотность электронного облака в пространстве между атомами. В результате притяжение каждого атомного ядра в направлении к межъядерной области пространства окажется более слабым, чем в противоположном направлении, т. е. возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Здесь, следовательно, химическая связь не возникает; образовавшаяся в этом случае МО называется *разрыхляющей* ($\sigma_{1s}^*$), а находящиеся на ней электроны — *разрыхляющими электронами*.

Переход электронов с атомных 1*s*-орбиталей на связывающую МО, приводящий к возникновению химической связи, сопровождается выделением энергии. Напротив, переход электронов с атомных 1*s*-орбиталей на разрыхляющую МО требует затраты энергии. Следовательно, энергия электронов на орбитали $\sigma_{1s}^{\text{св}}$ ниже, а на орбитали $\sigma_{1s}^*$ выше, чем на атомных 1*s*-орбиталях. Это соотношение энергии показано на рис. 4.6, на котором представлены как исходные 1*s*-орбитали двух атомов водорода, так и молекулярные орбитали $\sigma_{1s}^{\text{св}}$ и $\sigma_{1s}^*$. Приближенно можно считать, что при переходе 1*s*-электрона на связывающую МО выделяется столько же энергии, сколько необходимо затратить для его перевода на разрыхляющую МО.



Мы знаем, что в наиболее устойчивом (невозбужденном) состоянии атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии. Поэтому при образовании молекулы водорода оба электрона перейдут с атомных 1*s*-орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь $\sigma_{1s}^{\text{св}}$ (рис. 4.7); в соответствии с принципом Паули, электроны, находящиеся на одной МО, должны обладать противоположно направленными спинами. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях, образование молекулы водорода можно представить схемой:

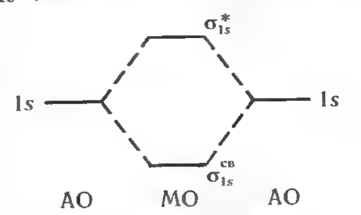



**Рис. 4.6. Схема МО при взаимодействии идентичных 1*s*-АО.**

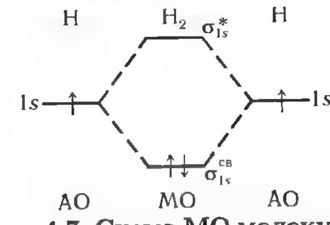



**Рис. 4.7. Схема МО молекулы водорода.**

$$2H[1s^1] \longrightarrow H_2\left[(\sigma_{1s}^{\text{св}})^2\right] \quad + 443 \text{ кДж/моль.}$$

В методе ВС кратность связи определяется числом общих электронных пар: простой считается связь, образованная одной общей электронной парой, двойной — связь, образованная двумя общими электронными парами, и т. д. Аналогично этому, в методе МО для характеристики электронной плотности, ответственной за связывание атомов в молекулу вводится величина — *порядок связи*. Порядок связи, в отличие от кратности связи, может принимать нецелочисленные значения. Порядок связи в двухатомных молекулах принято определять по числу связывающих электронов, участвующих в ее образовании: два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона — двойной связи и т. д. При этом разрыхляющие электроны компенсируют действие соответствующего числа связывающих электронов. Так, если в молекуле имеются 6 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, то избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, что соответствует образованию двойной связи. Следовательно, с позиции метода МО химическую связь в молекуле водорода, образованную двумя связывающими электронами, следует рассматривать как простую связь.

Теперь становится понятной возможность существования устойчивого молекулярного иона $H_2^+$. При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали 1*s* на связывающую орбиталь $\sigma_{1s}^{\text{св}}$, что сопровождается выделением энергии (рис. 4.8) и может быть выражено схемой:

$$H[1s^1] + H^+ \longrightarrow H_2^+\left[(\sigma_{1s}^{\text{св}})^1\right] \quad + 259 \text{ кДж/моль.}$$

В молекулярном ионе $He_2^+$ (рис. 4.9) имеется всего три электрона. На связывающей молекулярной орбитали $\sigma_{1s}^{\text{св}}$ могут разместиться, согласно принципу Паули, только два электрона, поэтому третий электрон занимает разрыхляющую орбиталь $\sigma_{1s}^*$. Таким образом, число связывающих электронов здесь на единицу больше числа разрыхляющих. Следовательно, ион $He_2^+$ должен быть энергетически устойчивым. Действительно, существование иона $He_2^+$ экспериментально подтверждено и установлено, что при его образовании выделяется энергия:

$$He[1s^2] + He^+[1s^1] \longrightarrow He_2^+\left[(\sigma_{1s}^{\text{св}})^2(\sigma_{1s}^*)^1\right] \quad + 293 \text{ кДж/моль.}$$

Напротив, гипотетическая молекула $He_2$ должна быть энергетически неустойчивой, поскольку здесь из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связывающую, а два – разрыхляющую МО. Следовательно, образование молекулы $He_2$ не будет сопровождаться выделением энергии. Действительно, молекулы $He_2$ экспериментально не обнаружены.

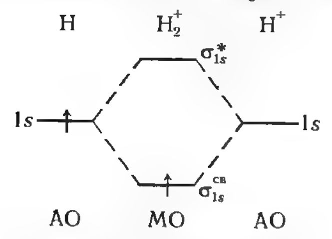



Рис. 4.8. Схема МО молекулярного иона водорода.

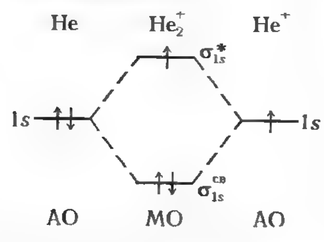



Рис. 4.9. Схема МО молекулярного иона гелия.

**4.3.3.** ***Классификация молекулярных орбиталей.*** Итак, мы познакомились на примере простейших молекул с основными понятиями метода МО, видом и некоторыми свойствами молекулярных орбиталей. Однако в молекулах бывают МО различного вида. Чтобы ориентироваться в свойствах молекулярных орбиталей, а значит и свойствах образуемых ими связей, МО классифицируют.

Классификацию МО осуществляют различными способами, но главные — классификации по энергии и по симметрии МО. Выше мы видели, что получаемые в результате решения уравнения Шредингера энергии молекулярных орбиталей отличаются от энергий АО. На некоторых из МО нахождение электрона будет энергетически более выгодным, чем его движение, описываемое исходной АО (см. схему 4.1).

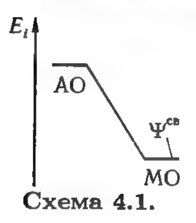



Схема 4.1.

Такая МО, энергия которой ниже энергии исходной АО, как нам уже известно, называется *связывающей* МО. В общем случае она обозначается как $\Psi^{св}$. Связывающие МО обеспечивают такое распределение электронной плотности в молекуле, что энергия притяжения ядер к ней и понижение кинетической энергии электронов по абсолютной величине превышают энергию межъядерного и межэлектронного отталкивания в молекуле. Вид связывающих МО таков, что они как бы охватывают взаимодействующие атомы (см. ниже схемы взаимодействия орбиталей разного типа).

$E_i$ $\Psi^0$ АО МО

Схема 4.2.

МО, энергия которой равна энергии исходной АО, называется *несвязывающей* ($\Psi^0$) (см. схему 4.2).

Несвязывающие МО по своему составу обычно наиболее близки к АО изолированных атомов. Электроны, находясь на таких МО, не обеспечивают ни связывания, ни отталкивания взаимодействующих атомов. Несвязывающие МО часто образуются при взаимодействии нечетного количества АО. Например, при взаимодействии трех АО одна из МО является связывающей, другая несвязывающей, а третья разрыхляющей.

$E_i$ МО $\Psi^*$ АО

Схема 4.3.

МО, энергия которой выше энергии исходной АО, называется *разрыхляющей* МО ($\Psi^*$) (см. схему 4.3).

Разрыхляющая МО по своему составу всегда включает АО с такими вкладами, что электронная плотность между взаимодействующими атомами стремится к нулю. Это и вызывает превышение сил отталкивания над силами притяжения.



Положение АО на шкале энергий определяется значением энергии ионизации атома, отвечающей удалению электрона, описываемого данной орбиталью, на бесконечно большое расстояние. Такая энергия ионизации называется *орбитальной энергией ионизации*. Так, для атома кислорода возможны типы ионизации, когда удаляется электрон с $2p$- или с $2s$-электронной подоболочки. Удаление $2p$-электрона требует затраты энергии 13,61 эВ, а удаление $2s$-электрона — 28,46 эВ. Поэтому $2p$-АО кислорода на энергетических диаграммах отмечается уровнем энергии (−13,61) эВ, а $2s$-АО — (−28,46) эВ.

Положение МО на таких энергетических диаграммах также определяется на основании квантово-химических расчетов электронной структуры молекул. Для сложных молекул число энергетических уровней МО на энергетических диаграммах велико, однако для конкретных химических задач часто важно знать энергии и состав (т. е. коэффициенты $c_{i\mu}$ разложения МО ЛКАО) не всех молекулярных орбиталей, а только наиболее «чувствительных» к внешним воздействиям. Такими орбиталями являются МО, на которых размещены электроны самых высоких энергий. Эти электроны могут легко взаимодействовать с электронами других молекул, удаляться с данной МО, а молекула будет переходить в ионизированное состояние или видоизменяться вследствие разрушения одних или образования других связей. Такой МО является ***высшая занятая молекулярная орбиталь*** (ВЗМО). Зная число молекулярных орбиталей (равно суммарному числу всех АО) и число электронов, нетрудно определить порядковый номер ВЗМО и, соответственно, из данных расчета — ее энергию и состав. Также наиболее важной для изучения химических задач является ***низшая свободная молекулярная орбиталь*** (НСМО), т. е. следующая по очереди за ВЗМО на шкале энергий, но вакантная МО. Важны и другие орбитали, прилегающие по энергии к ВЗМО и НСМО.

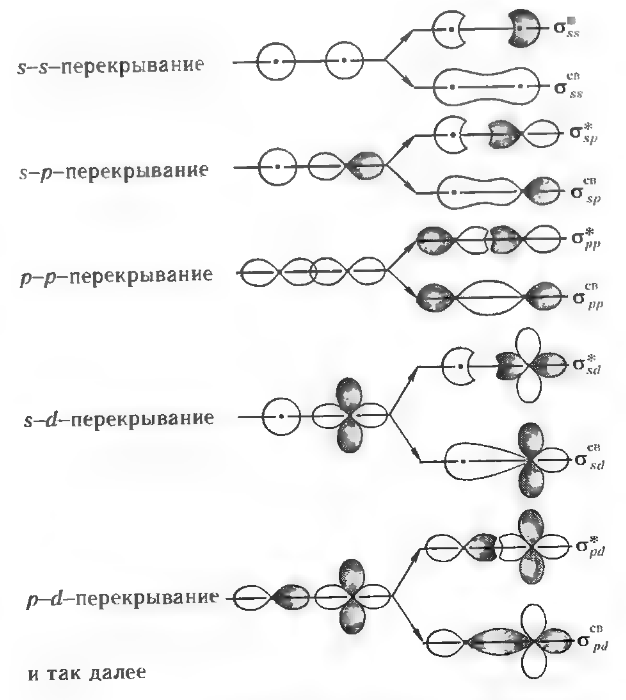



**Рис. 4.10. Образование МО $\sigma$-симметрии.**

Часто энергетические диаграммы образования МО из АО изображают качественно, без указания шкалы энергий, при этом указывают молекулярные орбитали. Такие диаграммы называются *схемами* МО конкретных молекул, которыми мы уже пользовались.

МО в молекулах, как и АО в атомах, характеризуются не только относительной энергией, но и определенной суммарной формой электронного облака. Аналогично тому, как в атомах имеются $s$-, $p$-, $d$-, ... орбитали, самая простая МО, обеспечивающая связь между только двумя центрами (двухцентровая МО), может быть $\sigma$-, $\pi$-, $\delta$-, ... типа. МО разделяются на типы в зависимости от того, какой симметрией они обладают относительно линии, соединяющей ядра атомов относительно плоскости, проходящей через ядра молекулы и др. Это приводит к тому, что электронное облако МО различным образом распределяется в пространстве.

$\sigma$-Орбитали — это МО, симметричные относительно вращения вокруг межъядерной оси. Область повышенной электронной плотности $\sigma$-МО распределена вдоль данной оси. Такие МО могут быть образованны любыми атомными орбиталями АО любой симметрии. Примеры образования МО $\sigma$-симметрии представлены на рис. 4.10, заливкой помечены участки волновых функций, имеющие отрицательный знак; остальные участки имеют положительный знак.

$\pi$-Орбитали — это МО, антисимметричные относительно вращения вокруг межъядерной оси. Область повышенной электронной плотности $\pi$-МО распределена вне межъядерной оси. МО $\pi$-симметрии образуются при особом перекрывании $p$-, $d$- и $f$-АО (рис. 4.11).

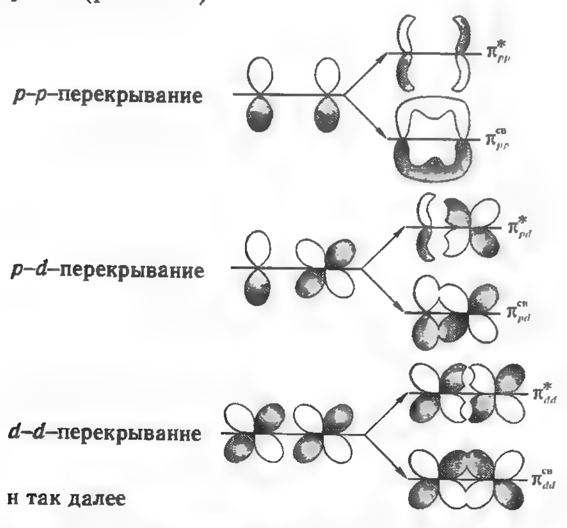



**Рис. 4.11. Образование МО $\pi$-симметрии.**

$\delta$-Орбитали — это МО, антисимметричные относительно отражения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через межъядерную ось (см. рис. 4.12). $\delta$-МО образуется при особом перекрывании $d$ и $f$-АО. Электронное облако данных МО распределено, главным образом, вне межъядерной оси.

Разность энергий разрыхляющей и связывающей МО называется *расщеплением энергетических уровней.* Чем выше расщепление, тем больше энергии связывающей и разрыхляющей МО отличаются от энергий взаимодействующих АО, т. е. орбитали перекрываются больше, чем в других случаях. В связи с тем,



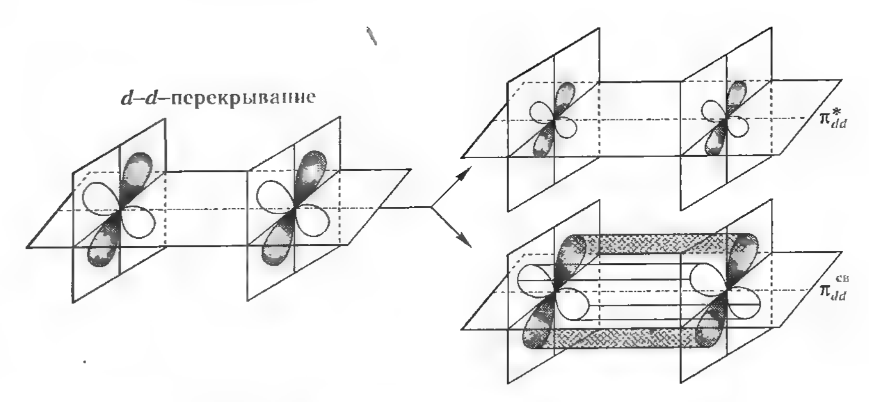



**Рис. 4.12. Образование МО $\delta$-симметрии.**

что для однотипных орбиталей величина перекрывания обычно уменьшается в ряду $\sigma > \pi > \delta$, то и расщепление энергетических уровней при образовании таких МО из АО уменьшается в данном же порядке (рис. 4.13).

Расщепление энергий связывающей и разрыхляющей МО (говорят «связывающий и разрыхляющий характер») тем больше, чем ближе энергии электронов взаимодействующих АО и чем больше величина перекрывания орбиталей.

$\sigma^*$ $\pi^*$ $\delta^*$
$\sigma^{св}$ $\pi^{св}$ $\delta^{св}$
АО МО АО АО МО АО АО МО АО

**Рис. 4.13. Расщепление энергий МО различной симметрии.**

## 4.4. Виды химической связи

Кратко познакомившись с основными методами теории химической связи, перейдем к обсуждению ее свойств. Свойства химической связи проявляются в свойствах различных типов молекул, кристаллов и других объединений атомов и молекул. Ранее считалось, что и природа различных видов связи (ковалентной, ионной, металлической, водородной и др.) различна. Сегодня можно считать, что *известные на сегодня виды химической связи едины по своей природе.* Поэтому существует возможность единой их классификации. Химическую связь можно подразделить на различные виды.

В зависимости от расстояния, на котором проявляется химическая связь, ее делят на короткодействующую и дальнодействующую. *Короткодействующая связь* проявляется на расстояниях, близких к размерам атомов. Она осуществляется между атомами в молекуле, кристалле в пределах от 74 до 400 пм. Энергия разрыва короткодействующей химической связи находится в пределах от 40 до 1000 кДж/моль. В табл. 4.1 приведены длины и энергии разрыва отдельных видов таких связей.

Образование большинства известных молекул, существующих в изолированном состоянии, обусловлено наличием короткодействующих связей. Данный вид связи называют также *сильной* связью.

*Дальнодействующая химическая связь* проявляется при переходе вещества из газовой фазы в жидкое или твердое состояние. Она возникает между отдельными атомами, молекулами на расстояниях в несколько раз больших, чем длина обычной короткодействующей связи. Например, между молекулами хлора образуется связь длиной 334 пм, а между молекулами воды — 180 пм. Как можно

видеть из сравнения этих значений с данными табл. 4.1, подразделение на короткодействующие связи и дальнодействующие довольно условно и носит относительный характер. То есть в таком делении связей на виды нужно подразумевать одинаковые комбинации атомов в связи. Например, короткодействующая связь между атомами хлора имеет длину 199 пм, а длина дальнодействующей — 334 пм. Прочность же дальнодействующей связи в десятки раз меньше прочности короткодействующей связи. Дальнодействующую связь также называют *слабой или межмолекулярной связью.*

*Таблица 4.1. Примеры короткодействующих химических связей*

| Связь в молекуле | Длина связи, пм | Энергия связи, кДж/моль | Примечание |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 109 | 941 | Одна из наиболее прочных связей |
| CO | 113 | 949 | Одна из наиболее прочных связей |
| HF | 91 | 559 | |
| $H_2$ | 74 | 443 | Самая короткая химическая связь |
| NaCl | 236 | 408 | Двухатомная молекула в газовой фазе |
| $CO_2$ | 131 | 347 | |
| $Br_2$ | 228 | 190 | |
| $K_2$ | 392 | 50 | Одна из наименее прочных связей |

Хотя природа этих двух видов связи одинакова, но отличия имеются. Короткодействующие связи образуются в результате такого взаимодействия, что каждый электрон может быть описан *самостоятельной* волновой функцией — одноэлектронное приближение. Дальнодействующие же связи являются результатом *коллективного* движения электронов.

Каждый из перечисленных видов химической связи может видоизменяться в зависимости от различных признаков. Если в качестве такого признака выбрать степень перераспределения электронной плотности между атомами при образовании химической связи, то можно выделить связи: *неполярную, полярную* и *сильно полярную.* Неполярная и полярная короткодействующая химическая связь является тем видом связи, который хорошо известен как *ковалентная* химическая связь. *Сильно полярная* химическая связь представлялась независимой от ковалентной связи и исторически получила название *ионной.*

В зависимости от степени обобществления электронной плотности химической связи между несколькими атомами различают локализованную и делокализованную химическую связь. *Локализованной* связью называется такая химическая связь, электронная плотность которой сконцентрирована (локализована) в пределах двух наиболее близко расположенных друг к другу ядер атомов. Если электронная плотность химической связи распределена между тремя и более ядрами, то такая связь называется *трехцентровой, многоцентровой,* а в общем случае — *делокализованной.* Характер делокализации электронов химической связи может, в свою очередь, различаться по размерности пространства. Существуют связи, делокализованные в одном измерении, делокализованные в плоскости и делокализованные в трехмерном пространстве. Хорошо известная *металлическая* связь с позиций изложенной классификации является короткодействующей и дальнодействующей, неполярной, в высшей степени делокализованной (в трех измерениях) связью.

Различают также виды связи по их свойству обеспечивать связь только между ограниченным числом атомов. Такие связи называются *насыщаемыми.* В противном случае говорят о *ненасыщаемости химической связи.*

Также различают связи направленные и ненаправленные. *Направленные химические связи* — такие связи, энергия которых сильно зависит от расположения данной связи относительно других связей вокруг выбранного атома.



*Ненаправленными связями* считаются те, которые мало чувствительны к взаимной ориентации связей атома.

*Дальнодействующая химическая связь* условно может быть разделена на два типа: универсальную межмолекулярную связь и специфическую межмолекулярную связь. *Универсальная связь* проявляется при взаимодействии между любыми молекулами, а *специфическая* — между теми, у которых имеются соответствующие друг другу участки. Такие молекулы, которые соответствуют друг другу как «к каждому замку должен быть свой ключ», называются *комплементарными.* Подробнее с проявлениями различных видов химической связи мы познакомимся ниже при обсуждении конкретных вопросов строения и свойств вещества. Примеры некоторых видов химической связи в изложенной классификации приведены на рис. 4.14.

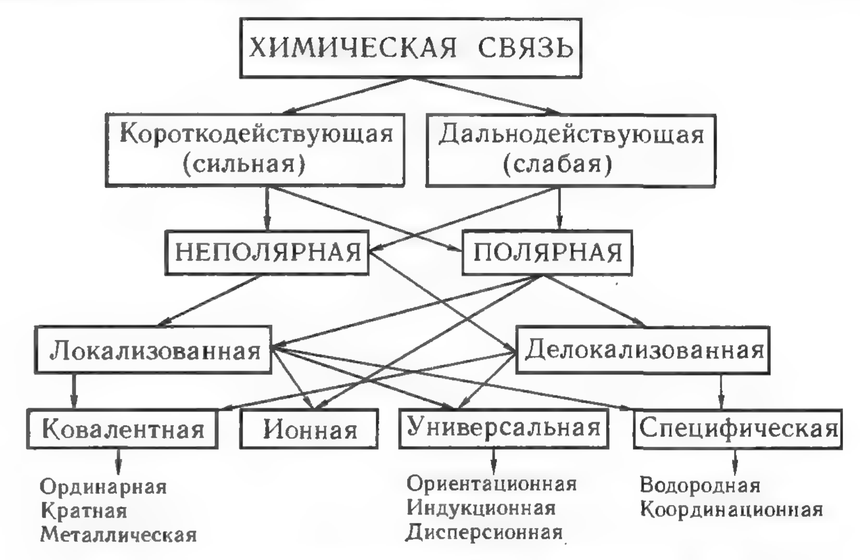



**Рис. 4.14. Классификация видов химической связи.**

Итак, самые устойчивые объединения атомов в молекулы осуществляются за счет короткодействующей химической связи. Характерными признаками такой связи обладают четыре ее вида: ковалентная, ионная, делокализованная ковалентная и металлическая. Последний тип связи также является делокализованной ковалентной связью, но имеет ряд характерных отличительных признаков.

Главное отличие ионной связи от ковалентной заключается в том, что ковалентная связь образуется в чистом виде между совершенно эквивалентными атомами, а ионная — между атомами, резко отличающимися по своим основным характеристикам, таким как энергия ионизации, сродство к электрону, размерам и др.

**4.4.1.** ***Электроотрицательность.*** Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную плотность пользуются величиной *относительной электроотрицательности,* обозначаемой греческой буквой $\chi$(хи). Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее притягивает он общую электронную пару. Иначе говоря, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов.

Рекомендуемые значения электроотрицательности элементов в относительных единицах приведены в табл. 4.2.

*Таблица 4.2. Система электроотрицательностей элементов*

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H<br>2,2 | | | | | | (H) | | | He |
| 2 | Li<br>1,0 | Be<br>1,6 | B<br>2,0 | C<br>2,6 | N<br>3,0 | O<br>3,5 | F<br>4,0 | | | Ne |
| 3 | Na<br>0,9 | Mg<br>1,2 | Al<br>1,6 | Si<br>1,9 | P<br>2,2 | S<br>2,6 | Cl<br>3,1 | | | Ar |
| 4 | K<br>0,8 | Ca<br>1,0 | Sc<br>1,3 | Ti<br>$1,5_{\mathrm{II}}$<br>$1,6_{\mathrm{IV}}$ | V<br>$1,6_{\mathrm{III}}$<br>$1,7_{\mathrm{IV}}$<br>$1,9_{\mathrm{V}}$ | Cr<br>$1,6_{\mathrm{II}}$<br>$1,7_{\mathrm{III}}$<br>$2,2_{\mathrm{VI}}$ | Mn<br>$1,6_{\mathrm{II}}$<br>$1,7_{\mathrm{III}}$<br>$1,9_{\mathrm{IV}}$<br>$2,3_{\mathrm{VII}}$ | Fe<br>$1,8_{\mathrm{II}}$<br>$1,9_{\mathrm{III}}$ | Co<br>1,9<br>2,0 | Ni<br>1,9<br>2,0 |
| | Cu<br>$1,8_{\mathrm{I}}$<br>$2,0_{\mathrm{II}}$ | Zn<br>1,6 | Ga<br>1,7 | Ge<br>2,0 | As<br>2,1 | Se<br>2,5 | Br<br>2,9 | | | Kr |
| 5 | Rb<br>0,8 | Sr<br>1,0 | Y<br>1,2 | Zr<br>$1,4_{\mathrm{II}}$<br>$1,5_{\mathrm{IV}}$ | Nb<br>$1,6_{\mathrm{III}}$<br>$1,8_{\mathrm{V}}$ | Mo<br>$1,8_{\mathrm{IV}}$<br>$2,1_{\mathrm{VI}}$ | Tc<br>$1,9_{\mathrm{V}}$<br>$2,2_{\mathrm{VII}}$ | Ru<br>$2,0_{\mathrm{II}}$<br>$2,1_{\mathrm{IV}}$<br>$2,2_{\mathrm{VI}}$ | Rh<br>2,0<br>2,1<br>2,2 | Pd<br>2,1<br>2,2<br>2,3 |
| | Ag<br>1,9 | Cd<br>1,7 | In<br>1,8 | Sn<br>$1,8_{\mathrm{II}}$<br>$2,0_{\mathrm{IV}}$ | Sb<br>$1,9_{\mathrm{III}}$<br>$2,2_{\mathrm{V}}$ | Te<br>2,3 | I<br>2,6 | | | Xe |
| 6 | Cs<br>0,7 | Ba<br>0,9 | La—Lu* | Hf<br>$1,3_{\mathrm{II}}$<br>$1,5_{\mathrm{IV}}$ | Ta<br>$1,5_{\mathrm{III}}$<br>$1,7_{\mathrm{V}}$ | W<br>$1,8_{\mathrm{IV}}$<br>$2,1_{\mathrm{VI}}$ | Re<br>$1,9_{\mathrm{V}}$<br>$2,2_{\mathrm{VII}}$ | Os<br>$2,0_{\mathrm{II}}$<br>$2,1_{\mathrm{IV}}$<br>$2,3_{\mathrm{VI}}$ | Ir<br>2,1<br>2,2<br>2,3 | Pt<br>2,1<br>2,2<br>2,4 |
| | Au<br>$2,0_{\mathrm{I}}$<br>$2,3_{\mathrm{III}}$ | Hg<br>1,8 | Tl<br>$1,4_{\mathrm{I}}$<br>$1,9_{\mathrm{III}}$ | Pb<br>$1,9_{\mathrm{II}}$<br>$2,1_{\mathrm{IV}}$ | Bi<br>$2,0_{\mathrm{III}}$<br>$2,2_{\mathrm{V}}$ | Po<br>2,2 | At<br>2,3 | | | Rn |
| 7 | Fr<br>0,7 | Ra<br>0,9 | Ac—Lr** | Db | Jl | Rf | Bh | Hh | Mt | |

*ЛАНТАНОИДЫ

| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,2 | | | | | | | | | | | | | | |

**АКТИНОИДЫ

| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,1 | $1,3_{\mathrm{IV}}$ | $1,3_{\mathrm{IV}}$<br>$1,5_{\mathrm{V}}$ | $1,4_{\mathrm{IV}}$<br>$1,6_{\mathrm{V}}$<br>$1,8_{\mathrm{VI}}$ | $1,4_{\mathrm{IV}}$<br>$1,6_{\mathrm{V}}$<br>$1,8_{\mathrm{VI}}$ | | | | | | | | | | |

Как видно из данной таблицы, электроотрицательность элемента не является постоянной величиной: она зависит от валентности, проявляемой атомом в соответствующем соединении (в табл. 4.2 значения валентности указаны рядом со значениями электроотрицательностей элемента римскими цифрами) и от того, с атомами каких других элементов соединен данный атом. Электроотрицательность зависит от заряда иона. Так, при появлении на атоме избыточного положительного заряда в 1 а. е. его электроотрицательность увеличивается на 0,4 относительные единицы.



Как показывает табл. 4.2, электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью — типичные металлы, в конце периода (перед благородными газами) — элементы с наивысшей электроотрицательностью, т. е. типичные неметаллы. У элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность с ростом числа электронных оболочек проявляет тенденцию к уменьшению. Таким образом, *чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.*

Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже — вблизи менее электроотрицательного. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй — избыточный положительный заряд; эти заряды принято называть ***эффективными зарядами атомов в молекуле.***

Так, в молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, что приводит к появлению у атома хлора эффективного отрицательного заряда, равного 0,17 заряда электрона, а у атома водорода такого же по абсолютной величине эффективного положительного заряда. Следовательно, молекула HCl является полярной молекулой. Полярность связи условно показывает, какая часть электронной плотности одного атома смещена к другому. Полярность связи оценивают ионностью ее или величиной дипольного момента.

**4.4.2. *Ионность связи.*** Ионность связи обозначают буквой $i$ и выражают либо в долях единицы, либо в процентах. Она может быть найдена обработкой экспериментальных данных, вычислена методами квантовой химии или по эмпирическому выражению Полинга через электроотрицательности атомов, образующих ковалентную связь:

$$i = 1 - \exp(-a \cdot \Delta\chi^2),$$

где $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$ — разность электроотрицательностей атомов связи; a — постоянная, значение которой можно принять равным 0,2.

Наибольшая ионность связи имеет место во фторидах и хлоридах $s$-элементов. Так, в кристаллах RbCl, KCl, NaCl и NaF она равна 99, 98, 90 и 97 %, соответственно.

## 4.5. Ковалентная связь

В отдельных молекулах химическая связь между атомами близкими по своей природе (с близкой электроотрицательностью) носит, в основном, двухэлектронный и двухцентровый характер. Структура и свойства молекул с такой ковалентной связью в большинстве одинаково успешно объясняются и методом ВС, и методом МО. Свойства молекул и кристаллов с делокализованными химическими связями проще и правильнее объяснить с помощью метода МО. Для упрощения подхода к объяснению свойств молекул обычно пользуются приближением двухцентровой (локализованной) химической связи, если это не ведет к принципиальной ошибке в оценке свойств.

**4.5.1. *Валентность. Ковалентность атомов.*** Понятие *валентности* является одной из центральных концепций химии. Оно было введено в середине XIX века. Таблица Менделеева наглядно представляла связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе. Меделеев же ввел

понятие о *переменной валентности.* С развитием теории строения атомов и молекул понятие валентности получило физическое обоснование.

Валентность — сложное понятие. Поэтому существует несколько определений валентности, выражающих различные стороны этого понятия. Наиболее общим можно считать следующее определение: *валентность элемента — это мера способности его атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях.*

Первоначально за единицу валентности была принята валентность атома водорода. Валентность другого элемента можно при этом выразить *числом атомов водорода, которое присоединяет к себе или замещает один атом этого другого элемента.* Определенная таким образом валентность называется *валентностью в водородных соединениях или валентностью по водороду*: так, в соединениях HCl, $H_2O$, $NH_3$, $CH_4$ валентность по водороду хлора равна единице, кислорода — двум, азота — трем, углерода — четырем.

Валентность кислорода, как правило, равна двум. Поэтому, зная состав или формулу кислородного соединения того или иного элемента, можно определить его валентность как *удвоенное число атомов кислорода, которое может присоединить один атом данного элемента.* Определенная таким образом валентность называется *валентностью элемента в кислородных соединениях или валентностью по кислороду*: так, в соединениях $N_2O$, CO, $SiO_2$, $SO_3$ валентность по кислороду азота равна единице, углерода — двум, кремния — четырем, серы — шести.

У большинства элементов значения валентности в водородных и в кислородных соединениях различны: например, валентность серы по водороду равна двум ($H_2S$), а по кислороду шести ($SO_3$). Кроме того, большинство элементов проявляют в разных своих соединениях различную валентность. Например, углерод образует с кислородом два оксида: монооксид углерода CO и диоксид углерода $CO_2$. В монооксиде углерода валентность углерода равна двум, а в диоксиде — четырем. Из рассмотренных примеров следует, что охарактеризовать валентность элемента каким-нибудь одним числом, как правило, нельзя. Классическое определение валентности как числа ковалентных связей, образованных атомом с одновалентными атомами, не позволяет объяснить существование и свойства некоторых молекул (например, CO, $O_3$).

Более содержательное определение валентности $v$ получено на основании метода молекулярных орбиталей и понятий *ковалентности* ($v_c$) и *электровалентности* ($v_e$). *Валентность равна сумме ковалентности и модуля электровалентности:*

$$v = v_c + |v_e|.$$

*Ковалентность атома характеризует степень участия атома в ковалентных химических связях или степень сосредоточенности электронной плотности в межъядерном пространстве.* Расчеты ковалентности показывают, что, как правило, она принимает нецелочисленные значения. Аналогично *электровалентность* атома, определяемая *величиной эффективного заряда атома*, также бывает нецелочисленной. В качестве примера в табл. 4.3, приведены ковалентности и электровалентности атомов углерода и кислорода в некоторых соединениях, расчитанные методом квантовой химии.

*Таблица 4.3. Ковалентности и электровалентности углерода и кислорода, а.е.*

| Молекула | $v_c$ | $v_e$ | Молекула | $v_c$ | $v_e$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | углерод | | | кислород | |
| $CH_4$ | 4,00 | 0,01 | $H_2O$ | 1,96 | –0,29 |
| CO | 2,57 | 0,12 | CO | 2,57 | –0,12 |
| BeC | 2,08 | –0,18 | LiOH | 1,89 | –0,55 |
| LiC | 0,94 | –0,29 | $NO_2$ | 1,78 | –0,23 |



Приближенно ковалентность атома может быть оценена по *порядку связи*, являющемся в большинстве случаев косвенной характеристикой прочности ковалентной связи. *Ковалентность примерно равна сумме порядков связей, образуемых этим атомом со всеми остальными атомами молекулы. Для двухатомных систем порядок связи равен полуразности числа электронов, располагающихся на связывающих* МО, *и числа электронов, располагающихся на разрыхляющих* МО. Эти числа электронов, приходящиеся на отдельные МО, называются заселенностями орбиталей. Заселенность любой орбитали (атомной, молекулярной) будем обозначать буквой $\omega$. Поэтому порядок связи ($P$) — полуразность заселенностей всех связывающих МО $\omega(\Psi^{св})$ и всех разрыхляющих МО $\omega(\Psi^*)$:

$$v_c \approx P; \qquad P = \left[\sum \omega(\Psi^{св}) - \sum \omega(\Psi^*)\right]/2,$$

где первое суммирование ведется по всем связывающим МО, а второе — разрыхляющим. Вспомним, что появление электрона на связывающей орбитали понижает энергию системы, а на разрыхляющей — повышает. Поэтому больший порядок связи соответствует более прочной ковалентной связи и большей ковалентности атома.

Рассмотрим возможные случаи образования связи между двумя центрами, имеющими по одной орбитали, но с разными заселенностями.

*Система: электрон + электрон* (1 + 1) (схема 4.4). Когда взаимодействуют АО, имеющие в атомах по одному электрону, то в составе молекулы получающаяся пара электронов располагается на связывающей МО, как энергетически наиболее выгодной. При этом образуется одна ковалентная связь с порядком связи $P = 1$. Ковалентность каждого атома равна единице. Так происходит взаимодействие $s$-АО атомов водорода при образовании молекулы $H_2$. Схематично такая связь обозначается сплошной чертой: H——H. Называется она *простой* (*обычной, ординарной*) *связью или одинарной* (подчеркивается порядок связи) *связью.* Экпериментальные данные показывают, что при (1+1)-взаимодействии обычно образуются *наиболее прочные химические связи.* Энергия их лежит в пределах от 120 до 500 кДж/моль и выше.

АО АО МО

Схема 4.4.

*Система: электрон + вакантная орбиталь* (1+0) (схема 4.5). В этой системе на связывающей МО располагается всего лишь один электрон. Порядок образующейся ковалентной связи при этом равен 0,5 и, соответственно, ковалентность каждого атома равна 0,5. Так образуется молекулярный ион водорода $H_2^+$. Схематично такая связь обозначается штрих-чертой: H- - -H. Штриховая линия отражает то, что данная связь слабее одинарной ковалентной связи. Энергии связей, образующихся в результате (1+0)-взаимодействия, почти в 2 раза меньше, чем в предыдущем случае — взаимодействия (1 + 1).

АО АО МО

Схема 4.5.

*Система: электронная пара + вакантная орбиталь* (2 + 0) (схема 4.6). Схема заполнения расщепленных энергетических уровней МО идентична схеме системы электрон-электрон. Порядок образующейся ковалентной связи и ковалентность каждого атома при этом равны единице. Однако при образовании ковалентной связи электронная плотность смещается от атома А к

атом А атом В Молекула

АО АО МО

Схема 4.6.

атому В. Атом А выступает как бы в качестве *донора* электронной плотности (отдает), а атом В — ее *акцептора* (присоединяет).

Такой механизм взаимодействия неподеленной электронной пары одного атома и вакантной орбитали другого получил название *донорно-акцепторного.* Подобное взаимодействие встречается при образовании катиона аммония, молекулы оксида углерода (II) и др. Условно донорно-акцепторный механизм взаимодействия изображается стрелкой, показывающей направление смещения электронной плотности и порядок связи: А ⟶ В. Хотя порядок связи, образующейся при $(2+0)$-взаимодействии такой же, как и при $(1+1)$-взаимодействии, энергии связей здесь обычно ниже и находятся в интервале от 40 до 200 кДж/моль.

атом А атом В молекула

АО АО МО

**Схема 4.7.**

*Система: электронная пара + электрон* $(2+1)$ (схема 4.7). Порядок образующейся ковалентной связи и ковалентность каждого атома равны 0,5. Это обусловлено тем, что помимо связывающей электронной пары в молекулярной системе появляется один разрыхляющий электрон. В результате порядок связи уменьшается до 0,5. Такая связь, как и в предыдущем примере, тоже является *донорно-акцепторной по механизму образования, но она — не одинарная, а половинная*: А --→ В. Энергии образующихся при $(2+1)$-взаимодействии химических связей, очевидно, меньше, чем при $(2+0)$-взаимодействии.

*Системы: вакантная орбиталь + вакантная орбиталь* $(0+0)$ *и электронная пара + электронная пара* $(2+2)$. В таких системах порядок связи равен нулю и взаимодействие орбиталей становится энергетически невыгодным.

Из рассмотрения вышеприведенных схем следует, что *ковалентность атома при образовании двухцентровой связи определяется количеством неспаренных электронов, неподеленных электронных пар, вакантных орбиталей атома и зависит от заселенности орбиталей другого атома химической связи.*

Максимальная ковалентность будет достигнута тогда, когда все неспаренные электроны атома участвуют в образовании связей совместно с неспаренными электронами другого атома (система 1 + 1, вклад в ковалентность обозначим через $v_c(\uparrow)$), все неподеленные электронные пары — с вакантными орбиталями другого атома (система $2+0$, $v_c(\uparrow\downarrow)$), а все вакантные орбитали — с неподеленными электронными парами другого атома (система 0+2, $v_c\,(-)$). Значит,

$$v_{c,\,\max} = v_c\,(\uparrow) + v_c(\uparrow\downarrow) + v_c\,(-).$$

В большинстве случаев наиболее прочные химические связи образуются при проявлении максимальной составляющей ковалентности $v_c(\uparrow)$. Связи, образуемые за счет составляющих ковалентности $v_c\,(\uparrow\downarrow)$ и $v_c\,(-)$, обычно в 3 и более раз менее прочные.

Рассмотрим с этих позиций ковалентность атомов элементов второго и частично третьего периодов периодической системы. В связи с тем, что в образовании химической связи принимают участие главным образом валентные электроны, то нагляднее рассматривать электронные конфигурации только внешних электронных оболочек атомов.

**Литий.** Атом лития имеет электронную конфигурацию:

$2p$ — — —

Li $2s^1$ ↑

У лития один неспаренный электрон, значит, атом лития может иметь ковалентность, равную единице (см. выше схему для системы $1+1$). Так образуются



соединения типа LiH, $Li_2O$, LiF и др. Однако литий и другие щелочные металлы образуют *димерные и другие полимерные галогениды.* Димерные галогениды представляют собой плоские ромбы. Например, димер $Li_2Cl_2$ имеет вид:

Li<Cl/Cl>Li

В этих соединениях литий проявляет ковалентность, равную двум, за счет суммарного вклада орбитали с неспаренным электроном и вклада одной вакантной орбитали. В других соединениях, например, в $Li(NH_3)_3Br$, $LiO_2$ в ковалентном связывании могут участвовать сразу все четыре валентные орбитали лития. Это согласуется с тем, что для Li

$$v_{c,\,\max} = v_c(\uparrow) + v_c(\uparrow\downarrow) + v_c\,(-) = 1 + 0 + 3 = 4.$$

**Бериллий.** Для бериллия с электронной конфигурацией валентных электронов в основном состоянии $2s^2$ следует рассматривать его возбужденное состояние.

$2p^1$ ↑ — —

Be* $2s^1$ ↑

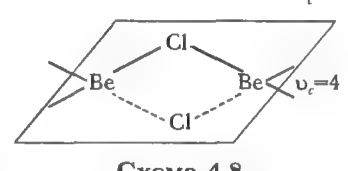


**Схема 4.8.**

Поэтому следует ожидать ковалентности бериллия, равные двум и четырем. Первая обусловлена двумя неспаренными электронами, а вторая — дополнительным вкладом вакантных орбиталей. Такие значения ковалентности бериллия наблюдаются, например, в мономерном и полимерном хлориде бериллия (схема 4.8).

**Бор.** В соответствии с электронной конфигурацией бора в возбужденном состоянии:

$2p^2$ ↑ ↑ —

B* $2s^1$ ↑

следует ожидать его ковалентности, равной 3 (число неспаренных электронов) и 4 (еще добавляется вакантная орбиталь), что и наблюдается, например, в соединении $BF_3$ и его ионе $(BF_4)^-$.

**Углерод.** Атом углерода в основном состоянии может проявлять ковалентность, равную двум ($v_c(\uparrow) = 2$), при образовании химических связей с другими атомами, имеющими неспаренные электроны.

$\upsilon_c(\uparrow)_{max}=2$ $\upsilon_c(-)_{max}=1$

$2p^2$ ↑ ↑ —

C $2s^2$ ↑↓

$\upsilon_c(\uparrow\downarrow)_{max}=1$

Типичным таким атомом является водород. Действительно, известно соединение состава $CH_2$. Из электронной конфигурации атома углерода также следует, что в соединениях с атомами-донорами электронных пар его ковалентность может увеличиться на 1, углерод будет трехковалентным. Это проявляется, например, в молекуле CO (подробнее см. ниже).

Атом углерода образует возбужденное состояние следующей электронной конфигурации:

$2p^3$ ↑ ↑ ↑

C* $2s^1$ ↑

с числом неспаренных электронов, равным четырем. Поэтому углерод во многих своих соединениях четырехковалентен: большинство органические соединений, соли угольной кислоты — карбонаты, диоксид углерода и др.

**Азот.** Атом азота на валентной оболочке имеет три неспаренных электрона и неподеленную электронную пару:

$2p^3$ ↑ ↑ ↑
N $2s^2$ ↑↓

Следовательно, за счет неспаренных электронов атом азота может участвовать в образовании трех ковалентных связей. Это и происходит, например, в молекулах $N_2$ или $NH_3$, в которых ковалентность азота равна 3.

В молекуле аммиака из восьми валентных электронов шесть образуют три ковалентные связи и являются общими для атома азота и атомов водорода. Но два электрона принадлежат только азоту и образуют неподеленную электронную пару. Такая пара электронов тоже может участвовать в образовании ковалентной связи с другим атомом, если во внешнем электронном слое этого атома есть свободная орбиталь. Такая вакантная $1s$-орбиталь имеется у иона водорода $H^+$, вообще лишенного электронов. Поэтому при взаимодействии молекулы $NH_3$ с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь; неподеленная пара электронов атома азота становится общей для двух атомов, в результате чего образуется ион аммония $NH_4^+$. Здесь ковалентная связь возникла за счет электронной пары одного и свободной орбитали другого атома по *донорно-акцепторному* механизму. В рассмотренном примере донором электронной пары служит атом азота, а акцептором — ион водорода. Опытом установлено, что четыре связи N—H в ионе аммония во всех отношениях равноценны. Из этого следует, что в данном случае связь, образованная донорно-акцепторным способом, не отличается по своим свойствам от ковалентной связи, создаваемой за счет неспаренных электронов взаимодействующих атомов. Ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, иногда кратко называют донорно-акцепторной связью. Под этим термином следует, однако, понимать не особый вид связи, а лишь определенный способ образования ковалентной связи.

**Кислород.** На внешней электронной оболочке атома кислорода находятся два неспаренных электрона и две неподеленные электронные пары, поэтому ковалентность кислорода может быть равной двум (в молекуле $H_2O$), трем (в молекулах CO, $O_3$). Атом кислорода по электроотрицательности уступает только фтору. Фтор не имеет вакантных орбиталей на валентной оболочке, чтобы присоединить все валентные электронные пары кислорода. Поэтому выше трех ковалентность кислороду не свойственна.

Рассмотрим несколько подробнее образование химических связей в молекуле оксида углерода (II). Рассматривая совместно электронные конфигурации атомов углерода и кислорода:

$2p^4$ ↑↓ ↑ ↑
O $2s^2$ ↑↓

$2p^2$ — ↑ ↑
C $2s^2$ ↑↓

можно видеть, что между атомами углерода и кислорода возможны два взаимодействия между неспаренными электронами (1 + 1). Первое взаимодействие отвечает $\sigma$-перекрыванию $p$-АО углерода и кислорода. В результате такого взаимодействия образуется связывающая и разрыхляющая МО молекулы CO. Электроны, размещавшиеся на энергетических подуровнях атомов (на рис. 4.15



они условно изображены в круглых скобках), теперь расположены на энергетическом уровне МО $\sigma$-типа.

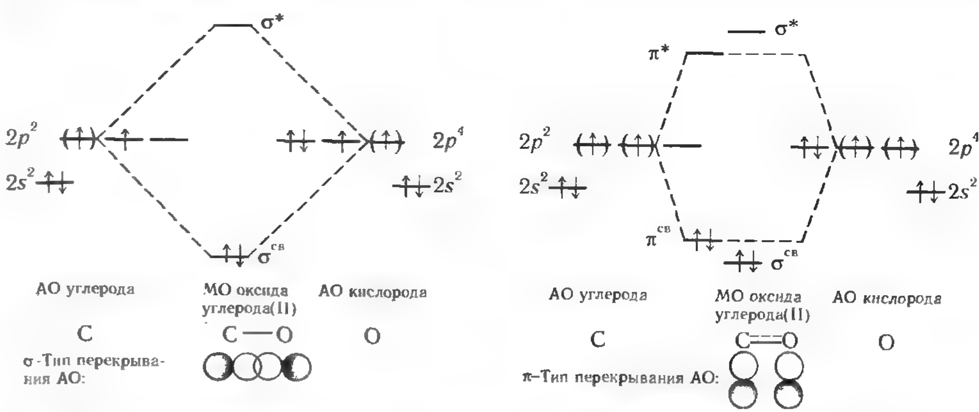



**Рис. 4.15. Образование $\sigma$-МО из АО неспаренных электронов.**

**Рис. 4.16. Образование $\pi$-МО из АО неспаренных электронов.**

В результате такого взаимодействия атомы углерода и кислорода проявляют ковалентности, равные 1. Образуемая ими связь на рис. 4.15 в формуле молекулы CO показана сплошной чертой. Другие АО неспаренных электронов углерода и кислорода ориентированы друг относительно друга так, что они перекрываются по $\pi$-типу. Учет этого на энергетической диаграмме осуществлен так, что расщепление между образовавшимися связывающей и разрыхляющей МО $\pi$-типа меньше, чем для МО $\sigma$-типа (рис. 4.16). Понижение энергии пары электронов на МО $\pi$-типа меньше, т. е. $\pi$-связь менее прочная, чем $\sigma$-связь. В формуле молекулы CO она указана штриховой линией.

Орбиталь неподеленной пары электронов кислорода и вакантная орбиталь углерода образуют систему взаимодействия типа (2 + 0) с порядком связи 1. Перекрывание этих орбиталей осуществляется так же, как и в только что рассмотренном случае, по $\pi$-типу.

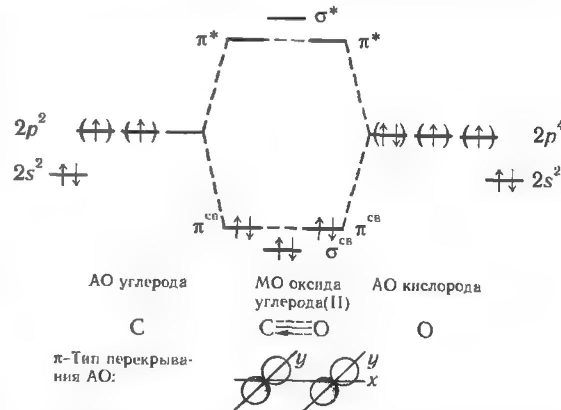



**Рис. 4.17. Образование $\pi$-МО из АО неподеленной электронной пары электронов кислорода и вакантной орбитали углерода.**

На рис 4.17 донорно-акцепторный механизм образования связи изображен стрелкой ←--, направленной от кислорода к углероду. Поскольку данная связь $\pi$-типа, то линия — штриховая. В целом ковалентности углерода и кислорода при образовании молекулы CO равны трем.

Знание ковалентностей атомов позволяет правильно записывать структурные формулы образуемых ими соединений. Поучителен в этом плане пример структурной формулы оксида азота (I). Раньше структурную формулу этого соединения изображали следующим образом: O═N≡N. Согласно этой формуле центральный атом азота соединен с соседними атомами пятью ковалентными связями, так что в его внешнем электронном слое находятся десять электронов

(пять электронных пар). Но такой вывод противоречит электронной структуре атома азота, поскольку его наружный $L$-слой содержит всего четыре орбитали (одну $s$- и три $p$-орбитали) и не может вместить более восьми электронов. Поэтому приведенную структурную формулу нельзя признать правильной.

Рассмотрим электронную структуру оксида азота (I) с учетом того, что его ковалентность определяется не только числом неспаренных электронов, но и наличием у него неподеленной пары электронов. Атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона, образует две ковалентных связи с центральным атомом азота. За счет неспаренного электрона, оставшегося у центрального атома азота, последний образует ковалентную связь со вторым атомом азота. Таким образом, внешние электронные слои атома кислорода и центрального атома азота оказываются заполненными: здесь образуются устойчивые восьмиэлектронные конфигурации. Но во внешнем электронном слое крайнего атома азота размещено только шесть электронов; этот атом может, следовательно, быть акцептором еще одной электронной пары. Соседний же с ним центральный атом азота обладает неподеленной электронной парой и может выступать в качестве донора. Это приводит к образованию по донорно-акцепторному способу еще одной ковалентной связи между атомами азота. Теперь каждый из трех атомов, составляющих молекулу $N_2O$, обладает устойчивой восьмиэлектронной структурой внешнего слоя. Если ковалентную связь, образованную донорно-акцепторным способом, обозначить, как это принято, стрелкой, направленной от атома-донора к атому-акцептору, то структурную формулу оксида азота (I) можно представить следующим образом: $\mathrm{O{=}N{\overset{\rightarrow}{=}}N}$.

Таким образом, в оксиде азота (I) ковалентность центрального атома азота равна четырем, а крайнего — двум.

**Фтор.** Фтор — одновалентный элемент. Это вытекает из его наивысшей электроотрицательности среди элементов, что не способствует участию в донорно-акцепторных взаимодействиях его неподеленных электронных пар. Поэтому ковалентность фтора определяется его единственным неспаренным электроном и равна 1.

Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связано с очень большими затратами энергии, то эти затраты не компенсируются энергией образования новых связей; тогда такой процесс в целом оказывается энергетически невыгодным. Так, атомы кислорода и фтора не имеют свободных орбиталей на валентной электронной оболочке. Здесь возрастание числа неспаренных электронов (способствующих образованию наиболее прочных связей) возможно только путем перевода одного из электронов на следующий энергетический подуровень, т. е. в состояние $3s$. Однако такой переход сопряжен с очень большой затратой энергии, которая не покрывается энергией, выделяющейся при возникновении новых связей. Поэтому за счет неспаренных электронов атом кислорода может образовать не больше двух ковалентных связей, а атом фтора — только одну. Действительно, для этих элементов характерна ковалентность, равная двум для кислорода и единице — для фтора.

**Неон.** Ковалентность неона равна нулю, потому что отсутствуют неспаренные электроны, а неподеленные электронные пары удерживаются атомом даже прочнее, чем у фтора.

**Другие элементы.** Для элементов третьего и последующих периодов возможные ковалентности могут быть выше, чем для элементов второго периода. Это связано с тем, что при главных квантовых числах, отличающихся от 1 и 2, т. е. для внешних электронных оболочек атомов 3-го и последующих периодов, существуют внешние $d$-подоболочки. Например, для атома серы, являющегося



электронным аналогом кислорода, возможны следующие электронные конфигурации (рис. 4.18).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $3d$ | | | — — — — — |
| | $3p^4$ | | ↑↓ ↑ ↑ | |
| S | $3s^2$ | ↑↓ | | |
| | основное состояние атома серы | | | |
| | $3d^1$ | | | ↑ — — — — |
| | $3p^3$ | | ↑ ↑ ↑ | |
| S* | $3s^2$ | ↑↓ | | |
| | первое возбужденное состояние атома серы | | | |
| | $3d^2$ | | | ↑ ↑ — — — |
| | $3p^3$ | | ↑ ↑ ↑ | |
| S** | $3s^1$ | ↑ | | |
| | второе возбужденное состояние атома серы | | | |

**Рис. 4.18. Валентные состояния атома серы.**

Из данных электронных конфигураций следует, что ковалентности серы могут находиться в пределах от 2-х до 6 и более.

Наличие вакантных $d$-АО на валентной электронной оболочке атома серы увеличивает число возможных валентных состояний и расширяет набор возможных ковалентностей. Этим можно объяснить существование соединений, в которых сера проявляет ковалентность, равную четырем ($SO_2$, $SCl_4$) или шести ($SF_6$).

Аналогично, атом хлора, обладающий в невозбужденном состоянии одним неспаренным электроном, может быть переведен, при затрате некоторой энергии, в возбужденные состояния, характеризующиеся тремя, пятью или семью неспаренными электронами. Поэтому, в отличие от атома фтора, атом хлора может участвовать в образовании не только одной, но также трех, пяти или семи довольно прочных ковалентных связей. Так, в хлористой кислоте $HClO_2$ ковалентность хлора равна трем, в хлорноватой кислоте $HClO_3$ — пяти, а в хлорной кислоте $HClO_4$ — семи.

Рассмотренные примеры показывают, что атомы обладают разнообразными возможностями для образования ковалентных связей. Последние могут создаваться и за счет неспаренных электронов невозбужденного атома, и за счет неспаренных электронов, появляющихся в результате возбуждения атома («распаривания» электронных пар), и, наконец, по донорно-акцепторному способу. Тем не менее, общее число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом, ограничено. Оно определяется общим числом валентных орбиталей, т. е. тех орбиталей, использование которых для образования ковалентных связей оказывается энергетически выгодным. Квантовомеханический расчет показывает, что к подобным орбиталям принадлежат $s$- и $p$-орбитали внешнего электронного слоя и $d$-орбитали предшествующего слоя; в некоторых случаях, как мы видели на примерах атомов хлора и серы, в качестве валентных орбиталей могут использоваться и $d$-орбитали внешнего слоя. Атомы всех элементов второго периода имеют во внешнем электронном слое четыре орбитали при отсутствии $d$-орбиталей в предыдущем слое. Следовательно, на валентных орбиталях этих атомов может разместиться не более восьми электронов. Это означает, что максимальная ковалентность элементов второго периода равна четырем. Атомы элементов третьего и последующих периодов могут использовать для образования ковалентных связей не только $s$- и $p$-, но также и $d$-орбитали. Известны соединения $d$-элементов, в которых в образовании ковалентных связей

участвуют $s$- и $p$-орбитали внешнего электронного слоя и все пять $d$-орбиталей предшествующего слоя; в подобных случаях ковалентность соответствующего элемента достигает девяти.

*Ковалентная химическая связь характеризуется насыщаемостью и направленностью.* Насыщаемость вытекает из того, что ковалентность атома не может быть сколь угодно большой. Она определяется количеством неспаренных электронов валентной оболочки, близких к ним по энергии электронов неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей. Направленность ковалентной связи определяется необходимостью максимального перекрывания в пространстве электронных облаков взаимодействующих атомов, которое приводит к образованию наиболее прочных связей.

**4.5.2.** ***Строение двухатомных молекул состава НЭ.*** Метод МО позволяет легко объяснить прочность и реакционную способность молекул состава НЭ, где Э — элемент главной подгруппы VII группы периодической системы. В соответствии с электронными конфигурациями атомов водорода $_1$H $1s^1$ и, например, хлора $_{17}$Cl ... $3s^2p^5$ или подробнее ... $3s^2p_x^2\ p_y^2\ p_z^1$ возможны взаимодействия орбиталей типов: (1+1) и (1+2). Наибольший порядок связи отвечает (1+1) взаимодействию $s$-АО водорода и $p_z$-АО хлора, заселенных по одному электрону (схема 4.9).

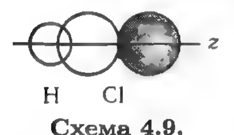


**Схема 4.9.**

Это соответствует ковалентностям атомов H и Cl, равным 1. Орбиталь $3s$ атома хлора почти не участвует в образовании связи из-за малого перекрывания ее с $1s$-АО водорода и во внимание не принимается. Для построения энергетической диаграммы образования МО в молекулах H—F, H—Cl, H—Br и H—I необходимо знать орбитальные энергии ионизации атомов и на этой основе рассчитать энергии образующихся МО $\sigma$-типа. Качественно такие энергетические диаграммы молекул представлены на рис. 4.19.

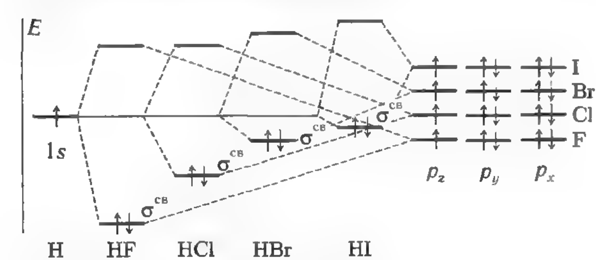


**Рис. 4.19. Энергетические диаграммы образования МО в молекулах HF, HCl, HBr и HI.**

Электронная конфигурация молекул НЭ, как это следует из рис. 4.19, одинакова и может быть записана так: НЭ $[\ldots np^4(\sigma^{\text{св}})^2]$. В этой записи указано, что в каждой молекуле 4 электрона, размещающихся на $p$-подоболочке остаются почти неизменными по энергии, т. е. их МО являются несвязывающими. Эти МО имеют $\pi$-симметрию и их следует обозначить как $\pi^0$-МО. Тогда окончательнно электронная конфигурация молекул галогенводородов будет: НЭ $[(\pi^0)^4(\sigma^{\text{св}})^2]$. Все эти вещества не имеют неспаренных электронов, поэтому они по отношению к магнитному полю являются диамагнитными (подробнее см. ниже). Энергия ионизации молекул НЭ определяется как абсолютное значение энергии высшей занятой электронами МО (сокращенно — ВЗМО). Из рис. 4.19 видно, что ВЗМО в галогенводородах являются несвязывающие МО, приблизительно совпадающие с $p$-АО галогена. Поэтому первые энергии ионизации молекул должны быть близки к первым энергиям ионизации атомов галогенов и одинаковым образом (симбатно) изменяться при переходе в подгруппе от фтора к йоду. Соответственно изменяется и восстановительная активность галогеноводородов — самый сильный восстановитель — йодоводород, как вещество, имеющее наименьшее значение первой энергии ионизации молекулы. Мерой энергии химической связи является изменение энергии электронов при переходе от атомов к молекуле. Из энергетической диаграммы (рис. 4.19) видно, что это изменение энергии может быть оценено как модуль разности энергий двух электронов на связывающей МО, $2\varepsilon(\sigma^{\text{св}})$, и суммы энергий электронов АО изолированных атомов, $\varepsilon(1s_{\text{H}})$ и $\varepsilon(np_{\text{Э}})$. В ряду молекул HF, HCl, HBr, HI энергия связи уменьшается.



**4.5.3.** ***Строение двухатомных молекул элементов 2-го периода.*** Строение и свойства двухатомных молекул $Li_2$, $B_2$, $C_2$, $N_2$, $O_2$, $F_2$, CO, NO и др. наиболее просто, наглядно и правильно объясняются методом МО. В молекулах элементов второго периода МО образуются в результате взаимодействия атомных $2s$- и $2p$-орбиталей; участие внутренних $1s$-электронов в образовании химической связи здесь пренебрежимо мало. Так, на рис. 4.20 приведена энергетическая схема образования молекулы $Li_2$; здесь имеются два связывающих электрона, что соответствует образованию простой связи.

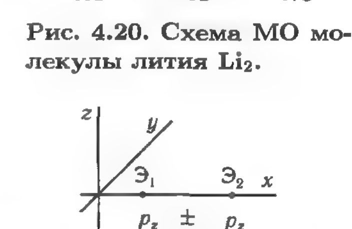


**Рис. 4.20. Схема МО молекулы лития $Li_2$.**

В молекуле же $Be_2$ число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, так что эта молекула, подобно молекуле $He_2$, энергетически неустойчива. Действительно, молекул $Be_2$ обнаружить не удалось.

Каждый из остальных атомов элементов второго периода имеет одну валентную $s$-АО и три $p$-АО: $p_x$, $p_y$, $p_z$, частично или полностью заселенные. В методе МО расчет любой молекулы начинается с выбора системы координат, для того, чтобы можно было в последствии определиться с видом (симметрией) молекулярных орбиталей. Пусть ядра взаимодействующих атомов $Э_1$ и $Э_2$ располагаются на оси $x$ декартовой системы координат (рис. 4.21).

**Рис. 4.21. Расположение атомов молекулы $Э_1Э_2$ в декартовой системе координат и типы попарно наиболее эффективно взаимодействующих АО.**

Как уже отмечалось, наиболее эффективно взаимодействуют АО близких друг к другу энергий и подходящей симметрии. В рассматриваемой системе $Э_1$—$Э_2$ приближенно можно считать, что наиболее эффективно взаимодействуют однотипные АО, приведенные на рис. 4.21. Тогда схема образования МО из АО приближенно принимает вид, представленный на рис. 4.22.

На данной схеме, в отличие от предыдущих, энергетические подуровни $p$-АО, имеющие близкую энергию, показаны не на одной строке (см., например схему на рис. 4.19), а рядом в одном столбце. На практике используются оба способа изображения энергетических уровней АО близких энергий. Если энергии АО равны, то их уровни энергии называют *вырожденными*. Итак, на рис. 4.22 энергетические подуровни каждой тройки $p$-АО вырождены, хотя и показаны несколько отстоящими друг от друга по шкале энергий.

Как видно, из шести исходных $2p$-орбиталей образуются шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. При этом одна связывающая ($\sigma_{xx}^{\text{св}}$) и одна разрыхляющая ($\sigma_{xx}^*$) орбитали принадлежат к $\sigma$-типу: они образованы взаимодействием атомных $2p$-орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. Две связывающие ($\pi_{yy}^{\text{св}}$ и $\pi_{zz}^{\text{св}}$) и две разрыхляющие ($\pi_{yy}^*$ и $\pi_{zz}^*$) орбитали образованы взаимодействием

$2p$-орбиталей, ориентированных перпендикулярно оси связи по осям $y$ и $z$, соответственно; эти орбитали принадлежат к $\pi$-типу.

В атомах существует строгая последовательность расположения электронных подоболочек по энергиям. В пределах одной электронной оболочки ниже всех располагается $s$-подуровень, затем идет $p$-подуровень и т. д. В двухатомных молекулах также существует своя очередность расположения энергетических уровней МО определенной симметрии. Из рис. 4.22 видно, что ниже всех располагается энергетический уровень связывающей МО, образованной из АО $s$-типа, $\sigma_{ss}^{\text{св}}$; несколько выше располагается уровень разрыхляющей МО $\sigma_{ss}^*$, затем располагаются уровни МО, образованных из АО $p$-типа.

АО (Э$_1$) МО (Э$_1$Э$_2$) АО (Э$_2$)

**Рис. 4.22. Схема образования МО из АО в двухатомных молекулах Э$_1$Э$_2$.**

В целом для разнообразных двухатомных молекул, образованных элементами второго периода приближенно соблюдается следующая очередность расположения МО по энергиям (показанная на рис. 4.22): $\sigma_{ss}^{\text{св}} < \sigma_{ss}^* < \sigma_{xx}^{\text{св}} < \pi_{yy}^{\text{св}} \sim \pi_{zz}^{\text{св}} < \pi_{yy}^* \sim \pi_{zz}^* < \sigma_{xx}^*$. Этот порядок несколько изменяется для отдельных молекул, но для рассматриваемых нами примеров это не существенно.

В разных молекулах будет неодинаковое количество валентных электронов. Эти электроны, заполняя энергетические уровни МО в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда, определяют отличия свойств одних двухатомных молекул от других (табл. 4.4). При изменении числа валентных электронов в молекуле изменяется не только порядок связи и, следовательно, ее длина, прочность, но и магнитные, спектральные и, главное, химические свойства молекул.

*Таблица 4.4. Схемы заполнения* МО *валентными электронами и свойства молекул состава* Э$_1$Э$_2$

| МО | $N_2$ | NO | $O_2$ | $F_2$ | CO |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_{xx}^*$ | | | | | |
| $\pi_{yy}^*$ $\pi_{zz}^*$ | | ↑ | ↑ ↑ | ↑↓ ↑↓ | |
| $\pi_{yy}^{\text{св}}$ $\pi_{zz}^{\text{св}}$ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ | ↑↓ ↑↓ |
| $\sigma_{xx}^{\text{св}}$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| $\sigma_{ss}^*$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| $\sigma_{ss}^{\text{св}}$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| Общее число валентных электронов | 10 | 11 | 12 | 14 | 10 |
| Порядок связи | 3 | 2,5 | 2 | 1 | 3 |
| Длина связи, пм | 109 | 115 | 121 | 142 | 113 |
| Число неспаренных электронов | – | 1 | 2 | – | – |
| Магнитные свойства | диамагнетик | парамагнетик | парамагнетик | диамагнетик | диамагнетик |

В молекуле азота 10 валентных электронов, которые размещаются по энергетическим уровням 4-х связывающих и 1-й разрыхляющей МО, остальные разрыхляющие МО остаются незанятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле $N_2$ равно восьми, а разрыхляющих — двум. Порядок связи равен 3,



что соответствует образованию тройной связи; электронная конфигурация молекулы: $N_2$ $[(\sigma_{ss}^{\text{св}})^2\,(\sigma_{ss}^*)^2\,(\sigma_{xx}^{\text{св}})^2\,(\pi_{yy}^{\text{св}})^2\,(\pi_{zz}^{\text{св}})^2]$.

В молекуле NO — на один электрон больше, который располагается в единственном числе на разрыхляющей орбитали $\pi$-типа. Это приводит к уменьшению порядка связи, по сравнению с порядком связи в молекуле азота, до 2,5. Поскольку порядок связи уменьшился, то энергия связи уменьшилась, а это привело к тому, что расстояние между атомами в молекуле увеличилось до 115 пм. Электронная конфигурация молекулы:
NO $[(\sigma_{ss}^{\text{св}})^2\,(\sigma_{ss}^*)^2\,(\sigma_{xx}^{\text{св}})^2\,(\pi_{yy}^{\text{св}})^2\,(\pi_{zz}^{\text{св}})^2\,(\pi_{yy}^*,\,\pi_{zz}^*)^1]$.

Еще больше увеличивается межатомное расстояние в молекуле кислорода, — до 121 пм. Это является следствием того, что в молекуле кислорода еще больше электронов располагается на разрыхляющих МО $\pi$-типа, а порядок связи еще меньше. В молекуле кислорода $O_2$ (табл. 4.4) в образовании химических связей принимают участие по два $2s$- и четыре $2p$-электрона каждого атома; всего, следовательно, на МО должны перейти 12 электронов. Восемь из них занимают четыре связывающие МО, а четыре размещаются на разрыхляющих орбиталях $\sigma_{ss}^*$, $\pi_{yy}^*$ и $\pi_{zz}^*$; здесь избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, а порядок связи — двум. Обе высшие занятые МО кислорода являются разрыхляющими ($\pi_{yy}^*$, $\pi_{zz}^*$) и энергетически равноценны. Электроны размещаются здесь в соответствии с правилом Хунда. Поэтому каждая из двух ВЗМО ($\pi_{yy}^*$, $\pi_{zz}^*$) заселяется одним электроном и притом так, что спины этих электронов имеют одинаковое направление. Из табл. 4.4 вытекает, что в молекуле $O_2$ имеются два неспаренных электрона.

При образовании иона $O_2^+$ из молекулы $O_2$ удаляется электрон, обладающий максимальной энергией, т. е. один из электронов, находящихся на вырожденных разрыхляющих ВЗМО: $\pi_{yy}^*$, $\pi_{zz}^*$. Уменьшение числа разрыхляющих электронов приводит к повышению порядка связи (число связывающих электронов становится больше числа разрыхляющих уже не на четыре, а на пять) и, следовательно, к образованию более прочной молекулы. Именно поэтому энергия диссоциации молекулярного иона $O_2^+$ выше, чем энергия диссоциации молекулы $O_2$.

Если в молекуле кислорода химическая связь является двойной, то в молекуле фтора, несмотря на то, что электронов стало больше на 2, чем в молекуле кислорода, связь — ординарная. Это подтверждается рассчитанным порядком связи, который во фторе равен 1.

В табл. 4.4 также представлена схема МО молекулы оксида углерода CO. Здесь на МО переходят шесть электронов атома кислорода и четыре электрона атома углерода. Энергии электронов (например, $2p$-электронов) соединяющихся атомов неодинаковы: заряд ядра атома кислорода выше, чем заряд ядра атома углерода, так что $2p$-электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром. Поэтому на рис. 4.22 расположение $2p$-АО кислорода должно быть ниже уровня расположения $2p$-АО углерода. Наличие в молекуле CO избытка шести связывающих электронов над разрыхляющими отвечает, как и в молекуле азота, образованию тройной связи. Это объясняет значительное сходство в свойствах свободного азота и оксида углерода, например, близость энергий связи молекул ($N_2$ — 941, CO — 949 кДж/моль), межъядерных расстояний в молекулах (см. табл. 4.1), температур плавления (63 и 68 K) и кипения (77 и 82 K).

Помимо соотношения между числом электронов на связывающих МО и числом электронов на разрыхляющих МО на свойства молекул большое влияние оказывает число неспаренных электронов.

Атомы, молекулы и ионы, имеющие неспаренные электроны, называются *радикалами*. Радикалы, как правило, высокореакционноспособные вещества. Если

обратиться к схемам взаимодействия АО различной заселенности, использованным в разделе 4.5.1 для определения ковалентности атомов, то можно заметить следующее. АО неспаренного электрона (заселенность $\omega$ равна 1) может эффективно перекрываться с образованием связей с ненулевым порядком практически с любыми другими типами АО: вакантными ($\omega = 0$), заселенными наполовину ($\omega = 1$) и АО неподеленных электронных пар ($\omega = 2$). Это объясняет способность радикалов энергично взаимодействовать между собой и с другими молекулами. На этом основании из табл. 4.4 следует, что молекулы NO и $O_2$, являющиеся радикалом и дирадикалом (в молекуле кислорода — два неспаренных электрона), соответственно, — высокореакционноспособные вещества. Так оно и есть. Молекулярный азот и оксид углерода (II) не имеют неспаренных электронов, порядок связи в их молекулах самый высокий и равен 3. Все это предполагает высокую прочность связи и низкую реакционную способность этих веществ. Что касается молекулы фтора, то она не является радикалом, однако хорошо известно, что фтор — исключительно реакционноспособное вещество. Из приведенных в табл. 4.4 молекул в молекуле фтора имеется наименьший порядок связи. Это значит, что молекула легко может распадаться на атомы с образованием атомов фтора, являющихся уже радикалами. Это и объясняет высокую химическую активность фтора.

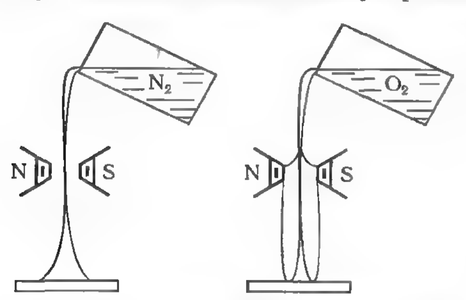



**Рис. 4.23. Взаимодействие жидких азота и кислорода с магнитным полем.**

С наличием неспаренных электронов связаны и *магнитные свойства веществ*. Так, например, если лить тонкой струей жидкий азот и жидкий кислород между полюсами магнита, то будут наблюдаться два разных явления (рис. 4.23). Азот взаимодействует с магнитным полем так, что он как бы выталкивается из него, стремится быть как можно дальше от полюсов магнита и, в конечном итоге, проливается между полюсами магнита тонкой струей. Наоборот, кислород втягивается в магнитное поле и прилипает к полюсам магнита. Кислород и все вещества, которые втягиваются в магнитное поле, называются *парамагнитными*. Азот и все другие вещества, выталкивающиеся из магнитного поля — *диамагнитными*. Парамагнетизм кислорода и других подобных веществ (парамагнетиков) связан с наличием и количеством неспаренных электронов. Каждый электрон, благодаря наличию у него спина, создает собственное магнитное поле. Направление этого поля определяется направлением спина, так что магнитные поля, образованные двумя спаренными электронами, взаимно компенсируют друг друга. Поэтому молекулы, в состав которых входят только спаренные электроны, не создают собственного магнитного поля. Вещества, состоящие из таких молекул, являются диамагнитными — они выталкиваются из магнитного поля. Напротив, вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, обладают собственным магнитным полем и являются парамагнитными: такие вещества втягиваются в магнитное поле.

Кислород — вещество парамагнитное, что свидетельствует о наличии в его молекуле неспаренных электронов. По числу неспаренных электронов в молекулах из табл. 4.4 видно, что парамагнетизм кислорода больше парамагнетизма оксида азота (II), а азот, фтор и оксид углерода (II) — диамагнитные вещества.

Раздел химии, изучающий магнитные свойства веществ и их связь со строением молекул и кристаллов, называется *магнетохимией*. Все вещества, за исключением атомарного водорода, обладают *диамагнетизмом*. Диамагнетизм обусловлен *прецессией* (движением оси вращения) спаренных электронов под действием магнитного поля. При этом возникает собственное магнитное поле, уменьшающее воздействие внешнего магнитного поля.



*Парамагнетизм* обусловлен стремлением неспаренных электронов сориентироваться по направлению внешнего магнитного поля, усиливая его. Парамагнетизм присущ только веществам с неспаренными электронами.

Отдельные парамагнетики при понижении температуры могут переходить в состояние, характеризуемое ориентацией в одном направлении спинов объединений многих атомов, называемых *доменами*. Такие вещества называются *ферромагнетиками* (а явление параллельного объединения спинов неспаренных электронов атомов — *ферромагнетизмом*). Ферромагнетиками являются железо и некоторые другие металлы (см. разд. 11.3.1).

Если спины электронов ближайших атомов в кристаллических решетках парамагнетиков при определенной температуре объединяются антипараллельно, то такое явление называется *антиферромагнетизмом*, а соответствующие вещества — *антиферромагнетиками*. К антиферромагнетикам относятся, например, диоксид марганца, галогениды марганца, железа и др.

Если при антипараллельном объединении спинов электронов атомов разных подсистем не происходит взаимной компенсации спинов в доменах, то возникает *ферримагнетизм*. Соответствующие вещества называются *ферримагнетиками*, например, феррат бария, $BaFeO_4$.

*Спектральные свойства вещества* связаны с поглощением молекулами квантов электромагнитного излучения. При этом электрону, располагающемуся на самом верхнем энергетическом уровне, понадобится меньше всего энергии для «перехода» на следующие — вакантные уровни. Так, из табл. 4.4 следует, что самый верхний электронный переход в молекуле азота — это переход электрона с уровня $\sigma^{св}$ на уровень $\pi^*$ ($\sigma^{св} \longrightarrow \pi^*$ переход), в то время, как в молекуле $O_2$ верхним будет $\pi^* \longrightarrow \sigma^*$ переход с меньшей частотой поглощаемого излучения.

Химические свойства молекул определяются не только заселенностью внешних энергетических уровней, позволяющей выделять среди молекул их наиболее реакционноспособные образования — радикалы. На химические свойства большое влияние оказывают характеристики электронного строения. К ним относятся, как уже говорилось, энергии и характер высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО). Это связано с тем, что электроны, наиболее легко перемещаемые к реагенту — это наименее слабо связанные электроны ВЗМО. С другой стороны, реагент свои электроны может разместить, в первую очередь, на НСМО молекулы, как самой энергетически выгодной из незанятых орбиталей. Из табл. 4.4 видно, что электроны ВЗМО азота и CO наиболее прочно связаны (они находятся на связывающих МО), а электроны оксида азота, кислорода и фтора — наименее (они находятся на более высоко лежащих разрыхляющих МО). Поэтому последние вещества химически более активны, чем $N_2$ и CO.

**4.5.4. *Строение трехатомных молекул состава* $ЭH_2$.** Расположим ядра атомов молекулы состава $ЭH_2$, где Э = O, S, Se, Te, так, как показано на рис. 4.24. Каждый атом Э имеет на внешней электронной оболочке одну $s$- и три $p$-орбитали, атомы водорода — по одной АО $1s$-типа. Относительное расположение взаимодействующих орбиталей также показано на рис. 4.24.

Приближенная схема взаимодействия АО, приводящего к образованию МО молекул $ЭH_2$, приведена на рис. 4.25. Она построена с использованием уже знакомых нам приемов. Исходя из того, что наиболее эффективно взаимодействуют АО близких энергий, сразу можно отделить $s$-АО атома Э. Энергетический подуровень $s$-АО атома Э наиболее сильно отличается по энергии от $1s$-АО атомов

водорода и слабо взаимодействует с ним. Поэтому переносим энергетический уровень $s$-АО атома Э на место несвязывающей МО $\sigma_s^0$. Аналогично, $\sigma$-МО получаются при перекрывании $p_x$- и $p_y$-орбиталей атома элемента с $1s$-орбиталями атомов водорода. Энергетические уровни соответствующих связывающих и разрыхляющих МО $\sigma$-типа приведены на рис. 4.25. $p_z$-АО атома Э ориентирована

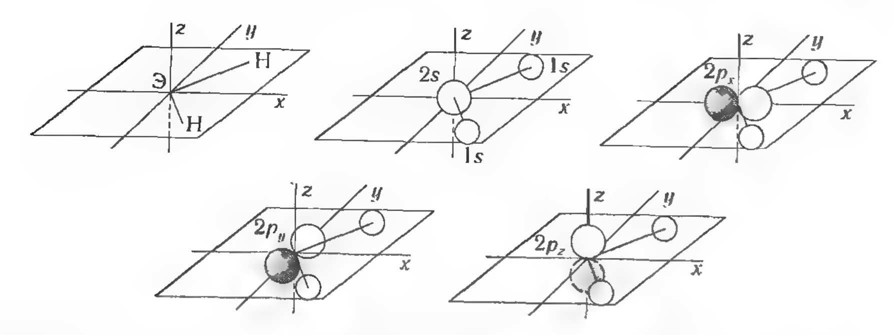



**Рис. 4.24. Относительное расположение ядер и взаимная ориентация орбиталей взаимодействующих атомов молекул $ЭH_2$ в декартовой системе координат.**

так, что образует $\pi$-связь с соседними атомами. Однако, $1s$-орбитали соседних атомов водорода расположены так и их симметрия такова, что в данном случае они могут участвовать только в образовании $\sigma$-связей. Эта противоречивая ситуация разрешается тем, что $p_z$-АО атома Э и $1s$-АО обоих атомов водорода образуют несвязывающую МО, в которой вклад $p_z$-АО практически независим от вкладов $1s$-АО атомов $H_{(1)}$ и $H_{(2)}$. Данная несвязывающая МО, является фактически $p_z$-АО атома Э, описывает неподеленную пару электронов и на рис. 4.25 обозначена как $\pi_z^0$-орбиталь.

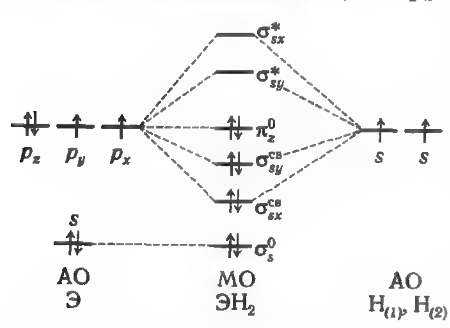



**Рис. 4.25. Приближенная схема МО молекул состава $ЭH_2$.**

В молекулах $ЭH_2$ всего 8 валентных электронов, два из которых ранее принадлежали атомам $H_{(1)}$ и $H_{(2)}$, а шесть — атому Э элемента, расположенного в VI главной подгруппе периодической системы. Эти восемь электронов в соответствии с принципом Паули, попарно размещаются на МО, приводя к следующей электронной конфигурации молекул $ЭH_2$ $[(\sigma_{ss}^{св})^2 (\sigma_{sx}^{св})^2 (\sigma_{sy}^{св})^2 (\pi_z^0)^2]$. В связи с тем, что занятые электронами МО $\sigma_{sx}^{св}$ и $\sigma_{sy}^{св}$ включают АО $p_x$ и $p_y$, соответственно, перпендикулярные друг другу, то и химические связи Э—H предсказываются расположенными под углом 90°.

Высшая занятая МО молекул состава $ЭH_2$ ($\pi_z^0$) имеет энергию, близкую к энергии $p$-электронов в атоме Э. Значит, энергия ионизации молекулы и ее восстановительные свойства будут определяться орбитальной энергией ионизации $p$-электронов атома Э. Поэтому в ряду молекул $H_2O$, $H_2S$, $H_2Se$, $H_2Te$ энергия ионизации молекул уменьшается, а их восстановительная активность увеличивается в соответствии с изменением этих свойств в ряду атомов O, S, Se, Te.

Строение молекулы воды и других, аналогично построенных молекул, состава $ЭH_2$ можно описать методом МО гораздо проще, если рассмотреть только двухцентровые взаимодействия. Действительно, между атомами, например,



кислорода и водорода могут существовать следующие типы двухцентровых взаимодействий:

$$_8O \ldots 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1 \quad {}_1H\ 1s^1 \quad {}_1H\ 1s^1$$

(2+1), P=0,5
(2+1), P=0,5
(1+1), P=1
(1+1), P=1

Наибольший порядок связи между атомами кислорода и водорода имеет место для (1+1)-взаимодействий и равен 1 (см. разд. 4.5.1). Эти взаимодействия отвечают наиболее энергетически выгодному образованию связей O—H. Поэтому рассмотрим данные двухцентровые взаимодействия, опустив вклады остальных. Неспаренные электроны атома кислорода располагаются на взаимно перпендикулярно расположенных $p$-АО. Эти орбитали перекрываются с $s$-орбиталями атомов водорода по линиям, соединяющим ядра атома O и каждого из атомов H (схема 4.10).

z, 1s, $p_z$, x, $p_x$, 1s

**Схема 4.10.**

В результате теоретически ожидаемый угол НЭН вновь равен 90°. Однако, на самом деле данный угол, называемый валентным углом, принимает другие значения, приведенные в табл. 4.5.

*Таблица 4.5. Значения валентного угла в отдельных молекулах состава $H_2Э$ и параметры, характеризующие полярность химической связи H—Э*

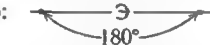
| | Угол НЭН, град. | $\chi_Э$ ($\chi_H$ = 2,2) | Эффективный заряд атома, рассчитанный через ионность связи |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 104,5 | 3,5 | 0,29 |
| $H_2S$ | 92 | 2,6 | 0,03 |
| $H_2Se$ | 91 | 2,5 | 0,02 |
| $H_2Te$ | 90 | 2,3 | 0 |

Эти значения в основном несколько больше предсказанного угла 90°. Одной из причин этого является полярность химической связи. Так, в случае молекулы воды электроотрицательность кислорода больше электроотрицательности водорода. Это приводит к тому, что на атомах водорода возникает эффективный положительный заряд, а на атоме кислорода — отрицательный: $O^{2\delta-}$ ($H^{\delta+}$, $H^{\delta+}$).

В рассматриваемом примере электростатическое отталкивание эффективных зарядов атомов водорода вызывает увеличение валентного угла. Видно из данных табл. 4.5, что там, где эффективный заряд больше, наблюдаемое значение угла также больше.

**4.5.5.** ***Простое определение молекулярной структуры многоатомных молекул.*** Понятие молекулярной структуры лежит в основе современного учения о строении молекул. Молекулярная структура определяется равновесной конфигурацией пространственного расположения ядер атомов, образующих молекулу. Эта конфигурация сложной молекулы в принципе может быть рассчитана по методу МО. Существует ряд приближенных моделей и методов, которые используются для систематического анализа накопленных экспериментальных данных и оценки геометрических конфигураций молекул. В определенных пределах они часто позволяют не только дать разумное объяснение наблюдаемых геометрических конфигураций молекул, но на основе установленных закономерностей и корреляций правильно предсказывать геометрию молекул без длительных и трудоемких квантовохимических расчетов. Одним из таких

методов является метод *отталкивания электронных пар* (ОЭП) валентной оболочки.

В основе данного метода лежат представления о том, что во многих соединениях химическая связь приближенно может считаться двухцентровой и двухэлектронной. Поэтому электронная оболочка каждого атома представляется состоящей из нескольких электронных пар. Часть этих электронных пар является *неподеленными*, т. е. принадлежащими только одному атому, а другая часть — *поделенными*, т. е. принадлежащими двум атомам. Далее считается, что электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга. Таким образом предполагается, что электронные пары ведут себя так, как если бы они только взаимно отталкивались. Считается, что неподеленные электронные пары отталкиваются друг от друга сильнее, чем они отталкиваются от поделенных электронных пар. Наиболее слабое отталкивание приписывается отталкиванию между собой поделенных электронных пар. Если каждой электронной паре мысленно приписать предпочтительное нахождение в некоторой точке пространства, то расположение пар можно изобразить в виде вершин многогранника, который получается при соединении всех пар прямыми линиями. Например, если отталкиваются всего 2 электронные пары атома Э, то они будут располагаться под углом 180° друг к другу, давая линейную конфигурацию: 


Такая пространственная конфигурация имеет место для многих соединений элементов главной подгруппы II-й группы и других элементов. Например, у бериллия — всего две поделенные электронные пары, обеспечивающие связи с атомами хлора в молекуле $BeCl_2$. Эта молекула в газообразном состоянии имеет две связи Be — Cl, располагающиеся под углом 180° друг относительно друга.

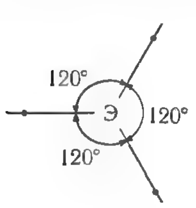



**Схема 4.11.**

При отталкивании трех эквивалентных электронных пар (т. е. когда все три электронные пары являются неподеленными или только поделенными) геометрическое расположение их отвечает правильному треугольнику с углами между осями расположения электронных пар 120° (схема 4.11).

Такая конфигурация типична для соединений элементов главной подгруппы III-й группы периодической системы и др. Например, в трихлориде бора — $BCl_3$ все три равноценные связи располагаются под углом 120°.

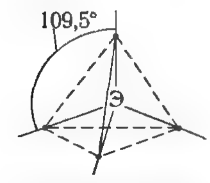



**Схема 4.12.**

Четырем электронным парам соответствует тетраэдрическая пространственая конфигурация (схема 4.12).

Многие органические соединения углерода: насыщенные углеводороды (метан $CH_4$, этан $C_2H_6$ и др.) и их производные (спирты, галогенсодержащие соединения и др.) имеют тетраэдрическую конфигурацию расположения связей вокруг атома углерода. Такая же геометрическая конфигурация связей свойственна и другим элементам IV группы, например, кремнию в тетрахлориде $SiCl_4$.

В качестве примера определения геометрической конфигурации молекул, содержащих неэквивалентные электронные пары рассмотрим строение молекулы аммиака $NH_3$. В данной молекуле азот (электронная конфигурация $_7N\ldots 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) и три атома водорода ($_1H\ 1s^1$) образуют за счет (1 + 1)-взаимодействий 3 поделенные электронные пары. Четвертая — неподеленная электронная пара принадлежала атому азота и до образования связей. Таким образом, на электронной оболочке азота в молекуле $NH_3$ находятся 4 электронные пары. Если бы все эти пары были эквивалентными, то они располагались бы по осям тетраэдра с углами между осями $\sim 109,5°$. Однако неподеленная электронная пара несколько сильнее отталкивает поделенные электронные пары. чем они отталкиваются между собой (см. выше). Поэтому валентные углы HNH в молекуле аммиака несколько меньше тетраэдрического значения и составляют около 107°. Аналогичным образом можно объяснить, например, и значение валентного угла HOH в молекуле воды, где у атома кислорода имеются две неподеленные электронные пары, более сильно отталкивающие электронные пары химических связей O — H.



**4.5.6. *Гибридизация.*** До сих пор, в основном, рассматривалось образование химической связи между двумя атомами, «поставляющими» по одной орбитали с переменным числом электронов. Однако, у большинства атомов в образовании химической связи участвует сразу несколько АО каждого атома. Например, в случае $BeCl_2$ одна из связывающих МО имеет такой вид, что в ее образовании одновременно участвуют $2s$- и $2p_x$-АО бериллия и $3p_x$-АО каждого атома хлора. Вклады остальных орбиталей равны нулю. Напомним, что орбитали — это обычные математические функции, некоторые из которых могут менять знак в начале координат.

В той области, где происходит образование химической связи, $s$-АО всегда положительна, но $p$-АО меняет знак в силу своих свойств симметрии (схема 4.13).




**Схема 4.13.** **Схема 4.14.**

Часть $p_x$-АО, располагающаяся в области значений оси $x$ больших, чем координата ее центральной точки, — положительна, а другая ее часть, в области меньших значений $x$, — отрицательна (схема 4.14). Суммарный вклад $s$- и $p$-орбиталей получается простым алгебраическим суммированием значений данных функций $s + p_x$.

Это как бы отвечает образованию некоторой обобщенной орбитали атома. Свойство орбиталей одного центра смешиваться между собой с образованием новых орбиталей было введено в методе ВС для объяснения геометрии отдельных молекул и получило название *гибридизации*.

В методе МО смешение АО является неотъемлемым свойством орбиталей, в результате которого достигается понижение энергии системы. *Наиболее эффективно смешиваются орбитали близких энергий и подходящей симметрии.*

В методе МО все молекулярные орбитали — многоцентровые и в общем отличающиеся друг от друга по энергии. Эти орбитали не отвечают экспериментально наблюдаемым свойствам молекул таким, как *аддитивность* и *трансферабельность*.

Аддитивность — свойство, которое может быть проявлено как сумма неких постоянных составляющих. Например, в молекуле метана $CH_4$ все четыре связи C — H равноценны по свойствам, т. е. свойства всей молекулы могут быть рассмотрены через свойства любой из связей C — H независимо от присутствия других атомов и связей. Связи C — H в молекулах других углеводородов, например, этана $C_2H_6$ почти такие же по длине, прочности и другим свойствам, как и в метане. Такая переносимость без существенных изменений из одной молекулы в другую какого-либо молекулярного свойства называется трансферабельностью.

Поэтому метод ВС, в основу которого заложена аддитивность химических связей (они считаются двухцентровыми, а любую молекулу представляют как объединение двухцентровых участков), в силу своей наглядности получил всеобщее признание.

В методе МО состав молекулярных орбиталей определяется симметрией молекулы. Однако и в методе МО полученные молекулярные орбитали можно

преобразовать к такому виду, что эквивалентные связи у одного и того же атома будут иметь локализованные (двухцентровые МО) с одинаковой энергией. Такое смешение АО отвечает как бы возникновению новых орбиталей — гибридных. Эти гибридные орбитали являются энергетически менее выгодными для движения электронов в атомах, чем АО. Иногда они и не выгодны для образования молекулы в целом, но в связи с асимметричной формой электронного облака, которое преимущественно локализовано в направлении химической связи, гибридные орбитали могут соответствовать образованию более прочной химической связи. При этом обеспечивается более эффективное перекрывание орбиталей взаимодействующих атомов.

Наиболее простые типы гибридизации определяются смешением *s*- и *p*-орбиталей электронной оболочки.

Рассмотрим в качестве примера гибридизации образование молекулы фторида бериллия $BeF_2$. Каждый атом фтора, входящий в состав этой молекулы, обладает одним неспаренным электроном, который и участвует в образовании ковалентной связи. Атом бериллия в невозбужденном состоянии ($1s^2 2s^2$) неспаренных электронов не имеет, поэтому для участия в образовании прочных химических связей атом бериллия должен перейти в возбужденное состояние ($1s^2 2s^1 2p^1$).

E

Be $2s^2$ Be* $2s^1p^1$ Be** $2q^2$

**Рис. 4.26. Энергетическая диаграмма возбуждения атома бериллия до гибридного состояния.**

Образовавшийся возбужденный атом Be* обладает двумя неспаренными электронами: электронное облако одного из них соответствует состоянию 2*s*, другого — 2*p* (рис. 4.26). При перекрывании этих электронных облаков с *p*-электронными облаками двух атомов фтора могут образоваться ковалентные связи (рис. 4.27).

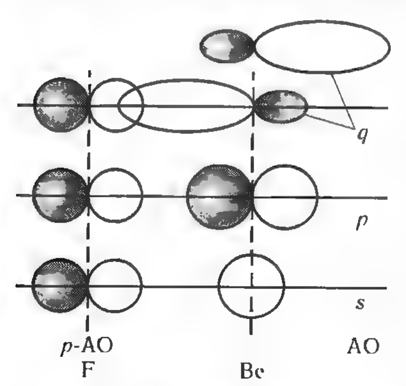



**Рис. 4.27. Схема перекрывания *p*-АО фтора и *s*-, *p*- и гибридной *q*(*sp*)-АО бериллия.** Одна гибридная орбиталь бериллия для наглядности показана смещенной вверх от общей оси.

Однако, как уже было сказано, при затрате еще некоторой энергии вместо исходных *s*- и *p*-орбиталей атома бериллия могут образоваться две равноценные гибридные (обозначаемые буквой *q*) орбитали (*sp*-орбитали). Форма и расположение этих орбиталей показаны на рис. 4.27, из которого видно, что гибридные *sp*-орбитали вытянуты в противоположных направлениях.

Перекрывание гибридных *sp*-орбиталей атома бериллия с *p*-АО атомов фтора также изображено на рис. 4.27. Благодаря вытянутой форме гибридных орбиталей достигается более полное перекрывание электронных облаков, в итоге образуются более прочные химические связи. Энергия, выделяющаяся при образовании этих связей, больше, чем суммарные затраты энергии на возбуждение атома бериллия и гибридизацию его атомных орбиталей. Поэтому процесс образования молекулы $BeF_2$ энергетически выгоден.

Рассмотренный случай гибридизации одной *s*- и одной *p*-орбитали, приводящий к образованию двух *sp*-орбиталей, называется *sp-гибридизацией*. Как



показывает рис. 4.27, *sp*-орбитали ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы. Действительно, молекула $BeF_2$ линейна, а обе связи Be — F в этой молекуле во всех отношениях равноценны.

Из трех *p*-АО бериллия одна участвует в *sp*-гибридизации, а две других остаются неизменными. В пространстве они направлены перпендикулярно друг другу и также перпендикулярно оси симметрии гибридных орбиталей. У бериллия они не имеют электронов — вакантны.

Данный вид гибридизации орбиталей имеет место для ряда соединений элементов главной подгруппы II группы, атомов углерода в молекуле ацетилена $C_2H_2$ и др.

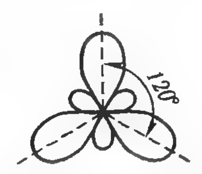



**Рис. 4.28. Взаимное расположение гибридных $sp^2$-облаков.**

Возможны и другие случаи гибридизации атомных орбиталей, однако *число образующихся гибридных орбиталей всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации*. Так, при гибридизации одной *s*- и двух *p*-орбиталей (*$sp^2$-гибридизация*) образуются три равноценные $sp^2$-орбитали. В этом случае гибридные электронные облака располагаются в направлениях, лежащих в одной плоскости и ориентированных под углами 120° друг к другу (рис. 4.28). Очевидно, что этому типу гибридизации соответствует образование плоской треугольной молекулы.

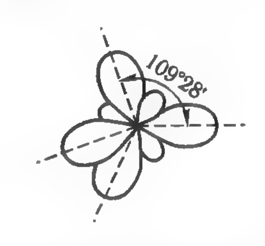



**Рис. 4.29. Взаимное расположение гибридных $sp^3$-облаков.**

Примером молекулы, в которой осуществляется $sp^2$-гибридизация, может служить молекула фторида бора $BF_3$. Здесь вместо исходных одной *s*- и двух *p*-орбиталей возбужденного атома бора образуются три равноценные $sp^2$-гибридные орбитали. Поэтому молекула $BF_3$ построена в форме правильного треугольника, в центре которого расположен атом бора, а в вершинах — атомы фтора. Все три связи B — F в молекуле $BF_3$ равноценны. Одна *p*-АО, перпендикулярная плоскости расположения осей гибридных орбиталей, остается неизменной и вакантной. $sp^2$-Гибридизация характерна для некоторых соединений элементов III группы, а также имеет место для углерода в молекулах этилена $C_2H_4$, бензола $C_6H_6$, радикала $CH_3$ и др.

Если в гибридизации участвуют одна *s*- и три *p*-орбитали (*$sp^3$-гибридизация*), то в результате образуются четыре гибридные $sp^3$-орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т. е. ориентированные под углами 109°28′ друг к другу (рис. 4.29). Такая гибридизация осуществляется, например, в возбужденном атоме углерода при образовании молекулы метана $CH_4$. Поэтому молекула метана имеет форму тетраэдра, причем все четыре связи C — H в этой молекуле равноценны. $sp^3$-Гибридизация имеет место для многих органических соединений углерода, соединений других элементов главной подгруппы IV группы, а также для центрального атома в $NH_4^+$, $BF_4^-$ и др.

В доказательство того, что гибридизация АО является следствием определенной симметрии пространственной структуры молекулы, отвечающей минимуму энергии, а не ее причиной, приведем такой пример. Оказывается, что тетраэдрическая конфигурация молекулы метана для движения электронов является невыгодной по сравнению с другими возможными для нее геометрическими структурами. Но только для тетраэдрической конфигурации достигается минимум энергии суммарного отталкивания ядер молекулы друг от друга. Поэтому

полная энергия молекулы, включающая ее электронную энергию и энергию отталкивания ядер, является все же минимальной.

Вернемся к рассмотрению пространственной структуры молекулы воды. При ее образовании происходит $sp^3$-гибридизация атомных орбиталей кислорода. Именно поэтому валентный угол НОН в молекуле $H_2O$ (104,5°) близок не к 90°, а к тетраэдрическому углу (~ 109,5°). Небольшое отличие этого угла от 109,5° можно понять, если принять во внимание неравноценность состояния электронных облаков, окружающих атом кислорода в молекуле воды. В самом деле, в молекуле метана все восемь электронов, занимающие в атоме углерода гибридные $sp^3$-орбитали, участвуют в образовании ковалентных связей С — Н. Это обусловливает симметричное распределение электронных облаков по отношению к ядру атома углерода. Между тем, в молекуле воды только четыре из восьми электронов, занимающих гибридные $sp^3$-орбитали атома кислорода, образуют связи О — Н, а две электронные пары остаются неподеленными, т. е. принадлежат только атому кислорода. Это приводит к некоторой асимметрии в распределении электронных облаков, окружающих атом кислорода, и, как следствие, к отклонению угла между связями О — Н от 109,5° (такой механизм влияния электронных пар рассмотрен в разделе 4.5.5).

При образовании молекулы аммиака также происходит $sp^3$-гибридизация атомных орбиталей центрального атома (азота). Именно поэтому валентный угол HNH (107,3°) близок к тетраэдрическому. Небольшое отличие этого угла от 109,5° объясняется, как и в молекуле воды, асимметрией в распределении электронных облаков вокруг ядра атома азота: из четырех электронных пар три участвуют в образовании связей N — Н, а одна остается неподеленной.

У элементов третьего и последующих периодов в образовании гибридных электронных облаков могут участвовать и $d$-орбитали. Особенно важен случай $sp^3d^2$-гибридизации, когда в образовании гибридных орбиталей участвуют одна $s$-, три $p$- и две $d$-орбитали. В этом случае образуются шесть равноценных гибридных орбиталей, вытянутых в направлениях к вершинам октаэдра. Октаэдрическая структура молекулы $SF_6$, ионов $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и многих других объясняется $sp^3d^2$-гибридизацией атомных орбиталей центрального атома.

**4.5.7.** ***Полярность молекул.*** В молекуле электроны, обладающие отрицательным зарядом, определенным образом распределены в пространстве. Ядра же заряжены положительно. В общем, принято характеризовать распределение электрического заряда положением электрического центра тяжести, подобно тому, как твердое тело может быть охарактеризовано положением центра тяжести. Поэтому в молекуле выделяются два центра «тяжести» электрического заряда: положительный (ядер) и отрицательный (электронов). Эти заряды в молекулах получили название полюсов молекулы. Если местоположения полюсов молекулы совпадают, то такие молекулы называют *неполярными*. Условно неполярную молекулу обозначают окружностью со знаками ±, располагающимися в центре ее, либо эллипсом. Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, как, например, молекулы $H_2$, $N_2$, $Cl_2$ и т. п., то каждое электронное облако, образованное общей парой электронов и осуществляющее ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В подобном случае и ковалентная связь называется *неполярной* или *гомеополярной* (схема 4.15).

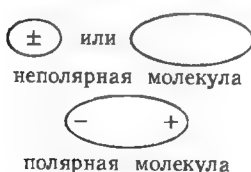



**Схема 4.15.**

Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, так что



возникает асимметрия в распределении заряда. В таких случаях ковалентная связь называется *полярной* или *гетерополярной*.

Полярную молекулу условно изображают в виде эллипса с отстоящими друг от друга на определенном расстоянии положительным и отрицательным зарядами.

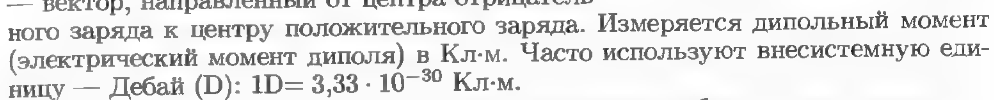
**Дипольный момент.** Итак, полярную молекулу можно рассматривать как систему из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Такие системы называются *электрическими диполями*. Хотя суммарный заряд диполя равен нулю, в окружающем его пространстве образуется электрическое поле, изображенное на рис. 4.30. Напряженность этого поля пропорциональна дипольному моменту молекулы.

**Рис. 4.30. Электрическое поле диполя.** Стрелками показаны направления силовых линий.

*Дипольный момент* — это векторная величина, рассчитываемая для электрического диполя по формуле:

$$\mu = \delta \cdot \mathbf{l},$$

где $\delta$ — эффективный заряд, $\mathbf{l}$ — длина диполя — вектор, направленный от центра отрицательного заряда к центру положительного заряда. Измеряется дипольный момент (электрический момент диполя) в Кл·м. Часто используют внесистемную единицу — Дебай (D): 1D= $3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.



Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов, т. е. чем выше эффективные заряды атомов и чем больше длина диполя $\mathbf{l}$. Поэтому в ряду сходно построенных молекул дипольный момент возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Например, дипольные моменты HCl, HBr и HI равны соответственно 1,04; 0,79 и 0,38 D, что связано с уменьшением разности электроотрицательностей атомов при переходе от HCl к HBr и HI (см. табл. 4.2).

Максимальное значение дипольного момента наблюдается у одиночных молекул, построенных из крупных атомов с резко отличающимися значениями электроотрицательностей, например: CsI, KCl. Дипольные моменты этих молекул равны соответственно 12,0 и 10,5 D.

Многоатомные молекулы также могут быть неполярными — при симметричном распределении зарядов или полярными — при асимметричном распределении зарядов. В последнем случае дипольный момент молекулы будет отличаться от нуля. Каждой связи в многоатомной молекуле можно приписать определенный дипольный момент, характеризующий ее полярность; при этом следует принимать во внимание не только величину дипольного момента, но и его направление, т. е. рассматривать дипольный момент каждой связи как вектор. Тогда *суммарный дипольный момент молекулы в целом можно считать равным векторной сумме дипольных моментов отдельных связей.*

Дипольные моменты молекул можно экспериментально определять путем измерения некоторых макроскопических свойств соответствующего вещества, например, его диэлектрической проницаемости.

*Диэлектрической проницаемостью* (*или диэлектрической постоянной*) *вещества называется число, показывающее, во сколько раз взаимодействие между зарядами в среде данного вещества слабее, чем в вакууме.* Найденные таким образом значения дипольных моментов содержат важную информацию о геометрической структуре молекул.

Так, на рис. 4.31 изображены схемы возможного строения молекулы типа $AB_2$; векторы дипольных моментов отдельных связей А — В показаны стрелками, направленными от А к В. При линейном строении (рис. 4.31, *а*) равные по величине дипольные моменты двух связей А — В противоположны по направлению. Следовательно, дипольный момент такой молекулы будет равен нулю. В случае углового строения (рис. 4.31, *б*) векторная сумма дипольных моментов двух связей А — В отличается от нуля; такая молекула обладает дипольным моментом

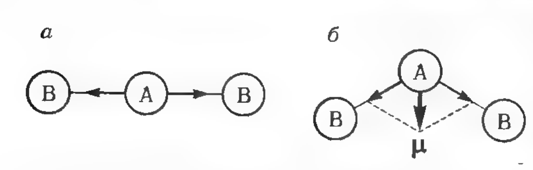



**Рис. 4.31. Дипольные моменты отдельных связей в молекулах типа $AB_2$ различного строения:** *а* — линейное строение; *б* — угловое строение, $\mu$ — вектор суммарного дипольного момента молекулы.

и является полярной. Поэтому наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы типа $AB_2$ позволяет сделать вывод о ее геометрическом строении. Например, то, что молекула $CO_2$ неполярна, а молекула $SO_2$ обладает дипольным моментом (1,61 D), свидетельствует о линейном строении первой молекулы и об угловом строении второй.

$$O^{\delta-}=C^{2\delta+}=O^{\delta-}$$
$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = 0$$

**Рис. 4.32. Направления дипольных моментов связей и дипольный момент молекулы $CO_2$.**

На рис. 4.32 показаны распределение эффективных зарядов и направления дипольных моментов связей в молекуле диоксида углерода. Видно, что они компенсируют друг друга.

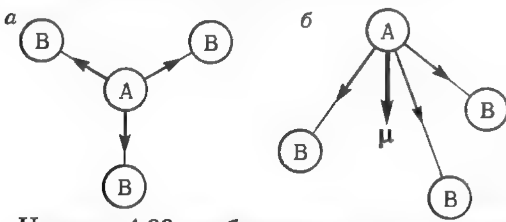



**Рис. 4.33. Дипольные моменты отдельных связей и молекул $AB_3$:** *а* — плоский треугольник; *б* — пирамида; $\mu$ — вектор суммарного дипольного момента молекулы.

На рис. 4.33 изображены схемы возможного строения молекулы типа $AB_3$. Если молекула построена в форме плоского треугольника (рис. 4.33, *а*), то векторная сумма дипольных моментов отдельных связей равна нулю — молекула неполярна. Если молекула имеет пирамидальное строение (рис. 4.33, *б*), то ее суммарный дипольный момент отличается от нуля — молекула полярна.

Таким образом, можно сделать вывод, что молекула $BF_3$, дипольный момент которой равен нулю, имеет плоское строение, а полярная молекула $NH_3$ ($\mu = 1{,}46$ D) построена в форме пирамиды.

Полярность некоторых молекул не может быть передана в рамках модели полярности связей. Например, в молекулах CO и BF распределение эффективных зарядов такое же, как и ожидается исходя из электроотрицательностей атомов. Однако дипольные моменты направлены не от более электроотрицательного атома к менее электроотрицательному (к углероду и бору, соответственно), а наоборот. Это связано с тем, что при оценке дипольных моментов молекулы следует учитывать не только явное перетекание заряда от одного атома к другому, но и перераспределение его около данного атома. В частности, необходимо учитывать и дипольные моменты электронных пар. Например, в молекуле CO сказывается собственный дипольный момент неподеленной электронной пары углерода (рис. 4.34).



Дипольный момент электронной пары направлен навстречу дипольному моменту связи C — O и больше его по абсолютной величине. Поэтому суммарный дипольный момент направлен от углерода к кислороду, несмотря на то, что в целом на атоме углерода сконцентрирован положительный эффективный заряд, а на атоме кислорода — отрицательный.

**Рис. 4.34. Влияние дипольного момента связи и дипольного момента электронной пары на общий дипольный момент молекулы CO.**

$$\mu = \mu_n + \mu_{C-O}$$

В общем случае величина и направление дипольного момента молекулы обусловлены наложением четырех основных факторов: смещением электронной плотности связывающих электронов к более электроотрицательному атому связи; различием в размерах атомных орбиталей, участвующих в образовании связывающей МО; асимметрией этих АО, возникающей вследствие гибридизации, и асимметрией расположения электронной плотности несвязывающей (неподеленной) электронной пары относительно ядра.

Полярность химических связей и молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Повышение полярности химической связи часто повышает прочность связи.

Возникновение эффективных зарядов атомов ковалентной химической связи приводит к их электростатическому взаимодействию. Поскольку во многих случаях эффективные заряды атомов имеют противоположные знаки, то электростатическое притяжение противоположно заряженных атомов ведет к упрочнению химической связи.

Кроме того, возникновение эффективных зарядов атомов ведет к релаксации орбиталей. *Релаксация орбиталей* — это изменение пространственной протяженности орбитали и энергии электрона, описываемого данной орбиталью, в результате изменения заселенностей остальных орбиталей атома при образовании химической связи.

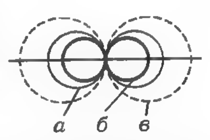



**Рис. 4.35. Релаксация *p*-орбитали:** *а* — атомная орбиталь в нейтральном атоме; *б* — орбиталь, сжатая избыточным положительным зарядом ядра; *в* — орбиталь, расширенная под действием избыточного заряда электронов в атоме.

Это происходит потому, что электрон валентной АО атома с положительным эффективным зарядом под действием избыточного положительного заряда ядра сильнее притягивается к ядру и ближе к нему располагается, что описывается как сжатие орбитали. Аналогичное воздействие избыточного отрицательного заряда электронов на соседнем атоме вызывает расширение его орбитали по причине ослабления взаимодействия электрона с ядром (рис. 4.35). В результате энергия электронов АО менее электроотрицательного атома (имеющего положительный эффективный заряд $+\delta$) становится более отрицательной, а энергия более электроотрицательного атома (имеющего заряд $-\delta$) — менее отрицательной. Происходит как бы сближение энергий взаимодействующих электронов (рис. 4.36).

**Рис. 4.36. Изменение энергии АО при релаксации:** *а* — сжатие орбитали; *б* — расширение орбитали.

$\chi_A < \chi_B$

Напомним одно из положений метода МО — наиболее эффективно взаимодействуют между собой орбитали близких энергий и подходящей симметрии.

Поскольку релаксация орбиталей в полярной химической связи сближает их энергии, то это приводит и к повышению прочности ковалентной связи.

Таким образом, прочность полярных химических связей, как правило, выше, чем прочность менее полярных ковалентных связей (табл. 4.6).

*Таблица 4.6. Средние энергии химических связей углерода и кремния.*

| Связи углерода | Ионность связи, % | Энергия связи, кДж/моль | Связи кремния | Ионность связи, % | Энергия связи, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| C—C | 0 | 240 | Si—Si | 0 | 180 |
| C—H | 3 | 360 | Si—H | 2 | 310 |
| C—Br | 2 | 230 | Si—Br | 18 | 290 |
| C—Cl | 5 | 280 | Si—Cl | 25 | 360 |
| C—O | 15 | 290 | Si—O | 40 | 370 |
| C—F | 32 | 450 | Si—F | 59 | 600 |

Из табл. 4.6 видно, что энергия неполярной ковалентной связи C—C выше, чем связи Si—Si. Однако энергии всех полярных связей кремния больше, чем соответствующих связей углерода, причем разность энергий растет с увеличением разности в ионности связей.

Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноименно заряженными концами. Такое диполь-дипольное взаимодействие приводит к взаимному притяжению полярных молекул и упрочнению связи между ними. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, имеют, как правило, более высокие температуры плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых неполярны.

При растворении вещества, состоящего из полярных молекул или имеющего ионное строение, в жидкости, также составленной из полярных молекул, между молекулярными диполями растворителя и молекулами или кристаллами растворяемого вещества возникают электростатические силы диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия, способствующие распаду растворяемого вещества на ионы. Поэтому жидкости, состоящие из полярных молекул, проявляют свойства *ионизирующих растворителей*, т. е. способствуют электролитической диссоциации растворенных в них веществ. Так, хлороводород растворяется и в воде, и в бензоле, но его растворы в воде хорошо проводят электрический ток, что свидетельствует о практически полной диссоциации молекул HCl на ионы, тогда как растворы HCl в бензоле не обладают заметной электрической проводимостью.

## 4.6. Ионная связь

Предельным случаем полярной ковалентной связи является ионная связь. Ионная связь в «чистом» виде не существует, так как в любой химической связи всегда имеется та или иная доля ковалентного характера. Однако высокая доля ионности связи придает ей ряд характерных свойств, в результате чего ее рассматривают отдельно. Эти свойства качественно правильно можно объяснить исходя из предположения существования только ионной связи.

Связь такого типа упрощенно считается осуществляемой в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Ионы могут быть простыми, т. е. состоящими из одного атома (например, катионы $Na^+$, $K^+$, анионы $F^-$, $Cl^-$), или сложными, т. е. состоящими из двух или более атомов (например, катион $NH_4^+$, анионы $OH^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$). Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низкой энергией ионизации; к таким элементам относятся металлы главных подгрупп I и II группы. Образование простых отрицательно заряженных ионов, напротив, характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим сродством к электрону. Поэтому к типичным соединениям с ионным типом связи относятся галогениды щелочных металлов, например, NaCl, CsF и т. п.



Коссель считал, что ионная связь носит только электростатический характер. При объяснении природы ионной связи было отмечено следующее.

Атомы элементов главной подгруппы VIII группы периодической системы обладают повышенной химической прочностью потому, что их внешние электронные оболочки, имеющие 2 или 8 электронов, характеризуются большой устойчивостью.

Предполагается, что при образовании ионной связи атомы стремятся отдать или приобрести столько электронов, чтобы строение их внешней электронной оболочки оказалось аналогичным строению устойчивой внешней оболочки ближайшего по расположению в периодической системе благородного газа.

Отдавая или принимая электроны, атомы взаимодействующих элементов превращаются в положительные или отрицательные ионы, которые затем притягиваются электростатически, согласно закону Кулона, образуя ионную связь. Например, атом лития, образуя ионную связь с атомом фтора, теряет один электрон и приобретает электронную конфигурацию благородного газа — гелия. Одновременно фтор, приобретая электрон, достраивает свою электронную оболочку до электронной конфигурации другого благородного газа — неона. Образовавшиеся катион лития и анион фтора притягиваются друг к другу и образуют ионную связь:

электростатическое напряжение

$$\underset{1s^22s^1}{\mathrm{Li}} + \underset{1s^22s^22p^5}{\mathrm{F}} \longrightarrow \underset{1s^2}{\mathrm{Li^+}} + \underset{1s^22s^22p^6}{\mathrm{F^-}} \longrightarrow \mathrm{LiF} \ \text{(в пара́х)}$$

«ионная молекула»

Валентность элементов в ионных соединениях характеризуется числом отданных или присоединенных электронов и, таким образом, равна *электровалентности*. В приведенном примере электровалентность лития равна +1, а электровалентность фтора равна −1.

При сближении противоположно заряженных ионов энергия их взаимного притяжения становится более отрицательной:

$$E_{пр} = -Z^2/r,$$

где $Z$ — модуль заряда любого из ионов, $r$ — расстояние между ними.

Одновременно усиливается взаимное отталкивание ядер, а также электронных оболочек сближающихся ионов. Эта энергия хорошо описывается функцией:

$$E_{от} = A/r^n,$$

где $A$ — постоянная, $n$ — показатель степени, экспериментально установлено, что $n$ принимает значения около 9.

Полная энергия связи есть сумма перечисленных энергий:

$$E = E_{пр} + E_{от}.$$

Несложными математическими преобразованиями можно выразить значение постоянной A через равновесное расстояние ионной связи $r_0$, а также $Z$ и $n$. В итоге получается, что

$$E = -Z^2(1 - 1/n)/r_0,$$

т. е. *энергия ионной связи прямо пропорциональна произведению зарядов ионов и обратно пропорциональна расстоянию между ионами* (*длине ионной связи*). Поэтому, исходя из зарядов ионов и их радиусов, нетрудно оценить относительные прочности отдельных ионных связей.

В отличие от ковалентной связи, *ионная связь не обладает направленностью.* Это объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, т. е. убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении. Как уже отмечалось выше, система из двух зарядов, одинаковых по абсолютной величине, но противоположных по знаку, создает в окружающем пространстве электрическое поле. Это означает, что два разноименных иона, притянувшиеся друг к другу, сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами. В этом состоит еще одно различие между ионным и ковалентным типами связи: *ионная связь не обладает насыщаемостью.* Поэтому к данному иону может присоединиться различное число ионов противоположного знака. Это число определяется относительными размерами взаимодействующих ионов, а также тем, что силы притяжения разноименно заряженных ионов должны преобладать над силами взаимного отталкивания, действующими между ионами одного знака.

Отсутствие у ионной связи направленности и насыщаемости обусловливает склонность ионных молекул к ассоциации, т. е. к соединению их друг с другом. При высоких температурах кинетическая энергия движения молекул преобладает над энергией их взаимного притяжения: поэтому в газообразном состоянии ионные соединения существуют в основном в виде неассоциированных молекул. Но при понижении температуры, при переходе в жидкое и, особенно, в твердое состояние ассоциация ионных соединений проявляется сильно. Все ионные соединения в твердом состоянии имеют не молекулярную, а ионную кристаллическую решетку, в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую «молекулу».

Как указывалось, атомы неметаллов характеризуются положительными значениями сродства к электрону: при присоединении электрона к такому атому выделяется энергия. Однако присоединение второго электрона к атому любого неметалла требует затраты энергии, так что образование простых многозарядных анионов (например, $O^{2-}$, $N^{3-}$) оказывается энергетически невыгодным. Поэтому в таких соединениях, как оксиды ($BaO$, $Al_2O_3$ и др.) или сульфиды (например, $ZnS$, $CuS$), не образуется «чисто» ионная связь: здесь химическая связь всегда носит частично ковалентный характер. Вместе с тем, многозарядные сложные анионы ($SO_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$ и т. п.) могут быть энергетически устойчивыми, поскольку избыточные электроны распределены между несколькими атомами, так что эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

Но даже в типичных ионных соединениях, например, в галогенидах щелочных металлов, не происходит полного разделения отрицательного и положительного зарядов, т. е. полного перехода электрона от одного атома к другому. Например, в кристалле $NaCl$ эффективный отрицательный заряд атома хлора составляет около 0,9 заряда электрона; таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия.

**4.6.1. *Поляризация ионов.*** Неполное разделение зарядов в ионных соединениях можно объяснить взаимной *поляризацией ионов*, т. е. влиянием их друг на друга, которое приводит к деформации электронных оболочек ионов. Причиной поляризации всегда служит действие электрического поля (см., например, рис. 4.37, пунктиром показана деформация электронной оболочки иона в электрическом поле), смещающего электроны и ядра атомов в противоположных направлениях.



Каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля. Поэтому, взаимодействуя, противоположно заряженные ионы поляризуют друг друга.

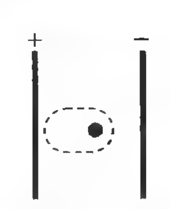


**Рис. 4.37. Поляризация иона в электрическом поле.**

Наибольшее смещение испытывают при поляризации электроны внешнего слоя; в первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка. Однако под действием одного и того же электрического поля различные ионы деформируются в разной степени. Иначе говоря, поляризуемость различных ионов неодинакова: *чем слабее связаны внешние электроны с ядром, тем легче поляризуется ион, тем сильнее он деформируется в электрическом поле.* У ионов одинакового заряда, обладающих аналогичным строением внешнего электронного слоя, поляризуемость возрастает с увеличением размеров иона, так как внешние электроны удаляются все дальше от ядра, экранируются все большим числом электронных слоев и в результате слабее удерживаются ядром. Так, у ионов щелочных металлов поляризуемость возрастает в ряду

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ \ .$$

Точно так же поляризуемость ионов галогенов изменяется в следующей последовательности:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^- \ .$$

Превращение атома в положительно заряженный ион всегда приводит к уменьшению его размеров, а избыточный положительный заряд катиона затрудняет деформацию его внешних электронных облаков. Отрицательно заряженные ионы всегда имеют большие размеры, чем нейтральные атомы, а избыточный отрицательный заряд приводит здесь к отталкиванию электронов и, следовательно, к ослаблению их связи с ядром. По этим причинам поляризуемость анионов, как правило, значительно выше поляризуемости катионов.

*Поляризующая способность ионов*, т. е. их способность оказывать деформирующее воздействие на другие ионы, также зависит от заряда и размера иона. Чем больше заряд иона, тем сильнее создаваемое им электрическое поле; следовательно, *наибольшей поляризующей способностью обладают многозарядные ионы.* При одном и том же заряде напряженность электрического поля вблизи иона тем выше, чем меньше его размеры. Поэтому поляризующая способность ионов одинакового заряда и аналогичного электронного строения падает с увеличением ионного радиуса. Так, в ряду катионов щелочных металлов поляризующая способность изменяется в порядке, обратном порядку изменения поляризуемости:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \ .$$

Как упоминалось выше, размеры анионов, вообще говоря, больше размеров катионов. Вследствие этого анионы, как правило, обладают меньшей поляризующей способностью, чем катионы.

*Таким образом, анионы в сравнении с катионами характеризуются сильной поляризуемостью и слабой поляризующей способностью.* Поэтому при взаимодействии разноименных ионов поляризации подвергается главным образом отрицательный ион; поляризацией положительного иона в большинстве случаев можно пренебречь.

Влияние на поляризацию аниона его размеров, а также размеров и заряда катиона иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 4.38.

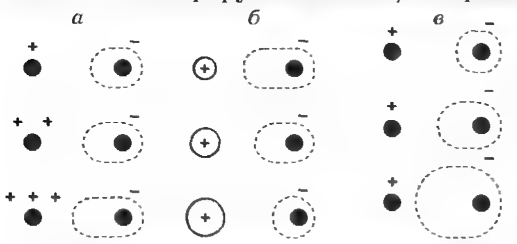



**Рис. 4.38. Схема влияния на поляризацию отрицательных ионов:** *а* — заряда положительного иона; *б* — размера положительного иона; *в* — размера отрицательного иона.

В результате поляризующего действия катиона внешнее электронное облако аниона смещается (рис. 4.39). Происходит как бы обратный перенос части электронного заряда от аниона к катиону. Это и приводит к тому, что эффективные заряды атомов в ионном соединении оказываются меньше целого заряда электрона. Рис. 4.39 показывает также, что в результате поляризации электронные облака катиона и аниона оказываются неполностью разделенными и частично перекрываются, так что связь между атомами из чисто ионной превращается в сильно полярную ковалентную связь.

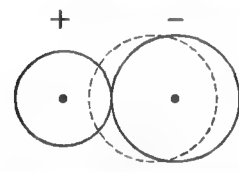


**Рис. 4.39. Смещение электронного облака аниона в результате поляризации.** Положение деформированного электронного облака показано пунктиром.

Из этого следует, что *ионную связь можно рассматривать не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи.*

Поляризация ионов оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими соединений. Поскольку с усилением поляризации возрастает степень ковалентности связи, то это сказывается на диссоциации солей в водных растворах. Так, хлорид бария $BaCl_2$ принадлежит к сильным электролитам и в водных растворах практически полностью распадается на ионы, тогда как хлорид ртути $HgCl_2$ почти не диссоциирует на ионы. Это объясняется сильным поляризующим действием иона $Hg^{2+}$, радиус которого (112 пм) заметно меньше радиуса иона $Ba^{2+}$ (138 пм).

Особенно высоким поляризующим действием обладает ион водорода $H^+$, который отличается от всех других ионов гораздо меньшими размерами и полным отсутствием электронов. Поэтому ион водорода не испытывает отталкивания от аниона и может сблизиться с ним до очень малого расстояния, внедряясь в его электронную оболочку и вызывая сильную ее деформацию. Так, радиус иона $Cl^-$ равен 181 пм, а расстояние между ядрами атомов хлора и водорода в молекуле HCl составляет всего 127 пм. В дальнейшем мы увидим, что многие кислоты по ряду своих свойств (устойчивость, способность диссоциировать в водных растворах на ионы, окислительная способность) сильно отличаются от свойств образуемых ими солей. Одной из причин таких различий как раз и является сильное поляризующее действие иона водорода.

## 4.7. Делокализованная ковалентная связь

До настоящего времени мы рассматривали молекулы, состоящие из небольшого числа атомов, причем в большинстве случаев такие, которые можно описать в приближении двухцентровых химических связей. Так, молекула воды была нами описана методом МО как система делокализованных, охватывающих



три центра — трехцентровых, химических связей. Для объяснения ее структуры применялся метод ВС (или метод МО в приближении двух локализованных связей), метод ВС с учетом гибридизации атомных орбиталей и метод отталкивания электронных пар валентной оболочки. Во всех случаях были получены близкие результаты о величине валентного угла, хотя причины его определяющие в каждом подходе были разные. Существует обширный класс соединений, геометрическую структуру и свойства которых в приближении локализованных связей нельзя объяснить. Прежде всего, это соединения углерода с многократно повторяющимися ненасыщенными связями (полиены, арены, графит и др.), многие неорганические соединения: отдельные ионы кислотных остатков ($NO_3^-$, $CO_3^{2-}$), бороводороды, соединения ксенона и др. Все эти образования, в отличие от предыдущих, относятся к системам, которые, помимо участков с низкой степенью делокализации электронов, содержат участки с высокой степенью делокализации.

Одним из наиболее поучительных примеров таких систем является бутадиен — углеводород состава $C_4H_6$. Его структурную формулу можно представить как цепочку углеродных атомов, находящихся в $sp^2$-гибридизации, обрамленных связями с атомами водорода (рис. 4.40).

**Рис. 4.40. Структурная формула бутадиена.** Дополнительно показаны контуры $p$-АО атомов углерода.

Гибридные орбитали атомов углерода, перекрываясь с такими же орбиталями других атомов углерода и с $1s$-АО атомов водорода, образуют жесткий скелет молекулы из 3-х связей C—C и 6-ти связей C—H. Оставшиеся 4 электрона каждого из атомов углерода описываются атомными орбиталями $p$-типа, контуры которых располагаются над и под плоскостью, образованной всеми ядрами молекулы. Экспериментальные данные показывают, что связи $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ и $C_{(3)}$—$C_{(4)}$ несколько короче (длина равна 134 пм), чем связь $C_{(2)}$—$C_{(3)}$ (148 пм). Это может свидетельствовать о двоесвязанности первых. Поэтому нередко структурную формулу бутадиена изображают в виде

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 .$$

Такой структурной формуле соответствует наличие двух изолированных $\pi$-связей. Схемы МО таких связей идентичны и одна из них показана на рис. 4.41.

Данная схема МО полностью соответствует $\pi$-связи в молекуле этилена $C_2H_4$ и каждой из таких связей в молекуле ацетилена $C_2H_2$.

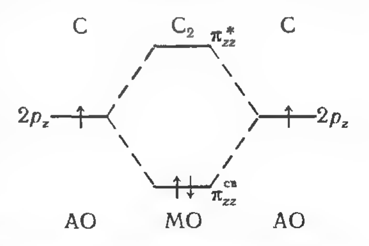



**Рис. 4.41. Схема МО, образованных $p$-АО двух соседних атомов углерода.**

Однако экспериментальные данные говорят о том, что центральная связь между атомами углерода не является ординарной. Во-первых, она все же несколько короче ординарной связи C—C, а, во-вторых, вращение группы $CHCH_2$ вокруг этой связи не является свободным и требует затраты энергии около 20 кДж/моль. Это указывает на некоторую долю дополнительного связывания между атомами $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. Другие же экспериментальные данные (температуры кипения, магнитные свойства, электронные спектры поглощения и, главное, реакционная способность) указывают на то, что и $\pi$-связи $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ и $C_{(3)}$—$C_{(4)}$ отличаются от изолированных $\pi$-связей в молекуле этилена.

В дополнение к сказанному отметим из рис. 4.40 то, что $p$-АО второго атома углерода бутадиена перекрывается с $p$-АО первого атома углерода так же, как и с $p$-АО третьего. Только величина этого перекрывания несколько выше за счет меньшей длины связи $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ по сравнению с длиной связи $C_{(2)}$—$C_{(3)}$. Значит, есть основание считать, что $\pi$-системы связей $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ и $C_{(3)}$—$C_{(4)}$ взаимодействуют между собой с образованием общей $\pi$-системы, охватывающей все четыре атома углерода. Это показано на рис. 4.42.

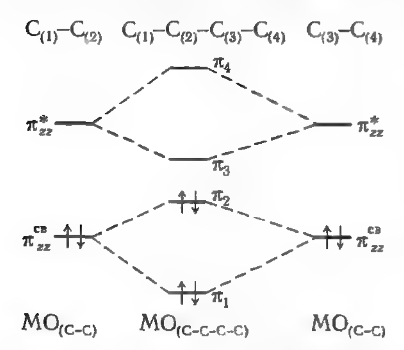



**Рис. 4.42. Схема образования МО $\pi$-симметрии бутадиена взаимодействием МО двух двухатомных фрагментов молекулы.**

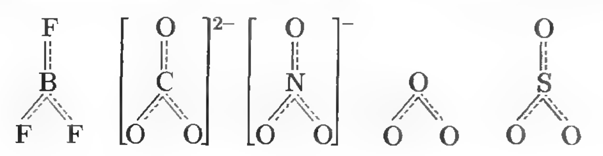
Таким образом, в молекуле бутадиена имеются четыре МО $\pi$-симметрии, которые на рис. 4.42 пронумерованы в порядке повышения их энергии от 1 до 4. В молекуле существует $\pi$-система, охватывающая все четыре атома, поэтому правильнее изображать структурную формулу бутадиена с учетом этого так:

$$H_2C \equiv CH \equiv CH \equiv CH_2\,.$$

Только с использованием этой формулы можно правильно описать, например, электронные спектры поглощения различных соединений на основе бутадиена, получаемых замещением атомов водорода на другие функциональные группы атомов. Направление некоторых реакций и получающиеся в них продукты также требуют привлечения последней формулы.

Таким образом, в молекуле бутадиена $\pi$-электроны получают возможность двигаться в кулоновском поле ядер сразу 4-х атомов углерода. Связь является делокализованной. Появилась она благодаря определенной симметрии самих $p$-АО и их перекрыванию друг с другом.

Другой пример молекулы с делокализованными электронами — кристалл графита. Его атомы углерода также могут быть рассмотрены как находящиеся в $sp^2$-гибридизации и располагающиеся в одной плоскости. Каждый из атомов углерода связан с тремя ближайшими соседями $\sigma$-связями, а оставшиеся $p$-АО располагаются перпендикулярно плоскости и образуют $\pi$-систему с делокализацией электронов по всей плоскости. По сравнению с бутадиеном графит уже можно рассматривать не как делокализацию электронов в одном направлении (по цепочке), а как делокализацию сразу в плоскости. В силу большого числа взаимодействующих $p$-орбиталей, количество образуемых ими МО также велико. Энергетическое различие между ближайшими из таких МО невелико. Это объясняет непрозрачность и хорошую электропроводность графита. Среди неорганических соединений весьма часто встречаются плоские структуры, в которых также существуют $\pi$-делокализованные связи. К ним, например, относятся: трифторид бора, карбонат-ион, нитрат-ион, озон, триоксид серы и др.:



Наиболее ярко характерные свойства делокализованной связи проявляются в случае трехмерной делокализации электронов — металлической связи.



## 4.8. Металлическая связь

В предшествующих разделах неоднократно было показано, что при взаимодействии двух одинаковых атомов вместо двух энергетически равноценных исходных АО образуются две молекулярные орбитали, отвечающие разным уровням энергии. Если взаимодействуют три атома, причем их валентные орбитали заметно перекрываются, то возникают три МО, принадлежащие всем трем атомам (делокализованные орбитали) и характеризующиеся тремя различными уровнями энергии. При последовательном увеличении числа взаимодействующих атомов добавление каждого из них приводит к образованию еще одного энергетического уровня и к дальнейшей делокализации молекулярных орбиталей (т. е. к распространению их на большее число атомов); общее число энергетических уровней будет при этом равно числу взаимодействующих атомов. Схема подобного процесса представлена на рис. 4.43.




**Рис. 4.43. Схема образования энергетических уровней МО при увеличении числа взаимодействующих атомов.**

Как показывает эта схема, с ростом числа атомов возрастает число разрешенных энергетических состояний, а расстояния между соседними энергетическими уровнями уменьшаются. При небольшом числе взаимодействующих атомов для перевода электрона с какого либо энергетического уровня на ближайший более высокий уровень необходима затрата сравнительно большой энергии. Но при большом числе атомов $N$ (в макроскопическом кристалле $N$ имеет порядок постоянной Авогадро) соседние уровни настолько мало различаются, что образуется практически непрерывная *энергетическая зона*, и переход электрона на ближайший более высокий уровень может осуществиться при затрате ничтожно малой энергии. Если такой ближайший уровень не занят электронами, то находящийся на предшествующем уровне электрон ведет себя как «свободный»; вследствие делокализованности орбиталей он может перемещаться по кристаллу при сколь угодно малых энергетических воздействиях.

Заполнение электронами МО, составляющих энергетическую зону, происходит в порядке последовательного возрастания энергии. При этом, в соответствии с принципом Паули, на каждой МО может размещаться по два электрона.

В кристалле какого-нибудь щелочного элемента, например калия, атомные орбитали внутренних электронных оболочек практически не перекрываются. Можно считать, что в этом случае непрерывная энергетическая зона создается только за счет орбиталей внешней электронной оболочки и заполняется электронами этой оболочки. В кристалле, содержащем $N$ атомов, из исходных $s$-АО внешней электронной оболочки образуется энергетическая зона, содержащая $N$ уровней. В этой зоне размещаются $N$ внешних $s$-электронов атомов щелочного элемента, которые занимают $N/2$ энергетических уровней (по 2 на каждом уровне). Совокупность этих занятых валентными электронами уровней называется *валентной зоной*. В рассматриваемом случае валентная зона занимает лишь половину имеющихся энергетических уровней. Остальные уровни остаются незаполненными, образуя *зону проводимости* (рис. 4.44).

Здесь в непосредственной близости от верхних занятых уровней имеются свободные уровни, на которые могут переходить электроны под действием электрического поля. Это и создает возможность переноса тока электронами — обеспечивает электрическую проводимость металла.

В кристалле элемента главной подгруппы второй группы (например, кальция) из исходных $s$-АО внешних энергетических уровней атомов также образуется зона, состоящая из $N$ уровней. Но, поскольку здесь каждый атом обладает двумя внешними $s$-электронами, то в этой зоне должно разместиться $2N$ электронов, так что все ее уровни окажутся полностью занятыми. Однако при взаимодействии атомов металла перекрываются не только внешние $s$-орбитали, но и внешние $p$-орбитали. В результате также образуется непрерывная энергетическая зона, не заполненная электронами. При этом зоны, образованные $s$- и $p$-орбиталями, перекрываются (рис. 4.45), так что и в этом случае зона проводимости, содержащая свободные энергетические уровни, непосредственно примыкает к валентной зоне.

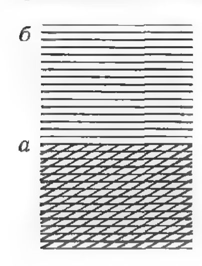



**Рис. 4.44. Схема заполнения электронами энергетических уровней в кристалле щелочного элемента:** *а* — занятые уровни (валентная зона), *б* — незанятые уровни (зона проводимости).

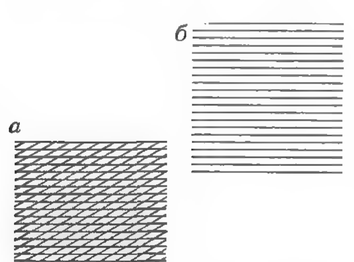



**Рис. 4.45. Схема заполнения электронами энергетических уровней в кристалле элемента главной подгруппы второй группы:** *а* — валентная зона, образованная из исходных внешних $s$-орбиталей; *б* — зона проводимости, образованная из исходных внешних $p$-орбиталей.

На рис. 4.44 и 4.45 изображена резкая граница между валентной зоной и зоной проводимости. В действительности эта граница размыта; вследствие теплового движения электроны могут переходить с верхних уровней валентной зоны на нижние уровни зоны проводимости. Способность этих электронов свободно передвигаться по кристаллу и переносить энергию из одной его части (нагретой) в другую (холодную) служит причиной высокой теплопроводности металлов. Таким образом, и электрическая проводимость и теплопроводность металлов обусловлены возможностью свободного передвижения электронов зоны проводимости. Именно поэтому для большинства металлов наблюдается параллелизм между этими величинами. Например, лучшие проводники электричества — серебро и медь — обладают и наиболее высокой теплопроводностью.

При нагревании колебания атомов металла около их равновесных положений в кристаллической решетке становятся более интенсивными, что затрудняет движение электронов. Поэтому с повышением температуры электрическое сопротивление металлов возрастает.

Рассмотренная картина электронного строения твердых металлов показывает, что валентные электроны, осуществляющие химическую связь, принадлежат не двум или нескольким определенным атомам, а всему кристаллу металла. При этом валентные электроны способны свободно перемещаться в объеме кристалла. Связь является в высшей степени делокализованной. Образованную подобным образом химическую связь называют *металлической связью*, а совокупность делокализованных электронов в металле — *электронным газом.*



Металлическая связь характерна для металлов, их сплавов и интерметаллических соединений.

Пластичность металлов также объясняется специфическими свойствами металлической связи. При механическом воздействии на твердое тело отдельные слои его кристаллической решетки смещаются относительно друг друга. В силу высшей степени делокализации электронов при смещении отдельных слоев кристаллической решетки происходит лишь некоторое перераспределение электронной плотности, связывающей друг с другом атомы металла, но разрыва химических связей не происходит — металл деформируется, не разрушаясь.

Непрозрачность и характерный металлический блеск металлов обусловлены структурой энергетических уровней металлов. Близость энергий большого количества занятых и свободных уровней приводит к тому, что любому кванту видимого света с энергией $E = h \cdot \nu$ всегда имеется такая пара энергетических уровней, один из которых находится в валентной зоне, а другой — в зоне проводимости, что разность их энергий равна $E$. В этом случае электрон из валентной зоны, поглощая квант света, переходит в зону проводимости. Свет не отражается, а поглощается. Поэтому металлы непрозрачны. В то же время металлам характерен блеск, который появляется в результате испускания света при возвращении возбужденных светом электронов на более низкие энергетические уровни.

*Металлическая связь ненасыщена* и *ненаправлена.* Первое следует уже из того, что она объединяет очень большое число атомов и при дальнейшем их увеличении главный ее признак — делокализация электронов — не исчезает, а усиливается. Ненаправленность металлической связи обусловлена сферической симметрией облаков $s$-электронов: перекрывание, например, трех и более сфер зависит только от расстояний между ними и не зависит от направлений, по которым они сближаются. В этом причина того, что многие металлы могут менять свою форму (ковкость) без потери прочности.

## 4.9. Дальнодействующие связи

В практической повседневной деятельности мы обычно имеем дело не с отдельными атомами, молекулами, а их крупными объединениями — ассоциатами и агрегатами. Характер и степень объединения молекул определяют многие свойства вещества.

Когда вещество находится в газообразном состоянии, тогда образующие его частицы — молекулы или атомы — хаотически движутся и при этом преобладающую часть времени находятся на больших (в сравнении с их собственными размерами) расстояниях друг от друга. Вследствие этого силы взаимодействия между ними пренебрежимо малы.

Иначе обстоит дело, когда вещество находится в конденсированном состоянии — в жидком или в твердом. Здесь расстояния между частицами вещества малы и силы взаимодействия между ними велики. Эти силы удерживают частицы жидкости или твердого тела друг около друга. Поэтому вещества в конденсированном состоянии имеют, в отличие от газов, постоянный при данной температуре объем.

Объединение молекул возникает за счет межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Межмолекулярные взаимодействия обусловлены электромагнитными полями атомных ядер и электронов молекул. Как показывает опыт, у одних молекул при сближении возникает притяжение друг к другу, у других — сначала отталкивание, а затем притяжение, третьи — постоянно отталкиваются. При дальнейшем сближении молекул во всех случаях резко усиливаются силы отталкивания (см. рис. 4.46). Характер взаимодействия между молекулами при

сближении зависит от состояния молекул — находятся ли они в основном или возбужденном состоянии и др.

Достаточно строгой теории, исчерпывающе разъясняющей причину различного поведения молекул с уменьшением расстояния между ними, пока еще нет. Практическое значение ММВ велико. Они сильно влияют на упругость газов при их сжатии, физико-химические характеристики вещества: температуру кипения, плавления и др. Необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия на первых этапах химической реакции. Поэтому важно знать природу сил межмолекулярного взаимодействия.

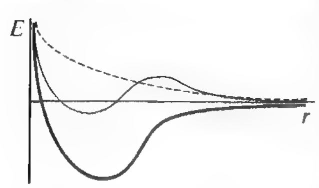



**Рис. 4.46. Характер изменения энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними:** жирная кривая показываетет притяжение молекул в начале сближения, а затем их отталкивание; обычная кривая — сначала отталкивание молекул, а затем притяжение и потом вновь отталкивание; штриховая кривая отвечает постоянному отталкиванию.

От обычных химических связей, таких как между атомами водорода в молекуле $H_2$, химические связи, например, между атомами аргона при его конденсации отличаются меньшей энергией и большим расстоянием их проявления. Аналогично, если взаимодействуют полярные молекулы, то силы их ММВ по природе идентичны силам взаимодействия между атомами различной электроотрицательности, но меньше по величине.

В связи с тем, что взаимодействующие молекулы находятся на несколько больших расстояниях, выбор правильной волновой функции представляет очень трудную задачу. Во-первых, значения волновой функции в этой области малы, что предъявляет особые требования к точности ее определения. На таких расстояниях часто играют роль не валентные орбитали, а внешние, вакантные в основном состоянии орбитали. Во-вторых, межмолекулярные взаимодействия по своей природе являются многочастичными и необходимо рассматривать сразу крупные объединения частиц — их «ансамбли». Причем каждая из частиц должна быть определенным образом расположена и ориентирована в пространстве. Это резко увеличивает объем вычислительной работы. Наконец, теоретические и расчетные методы еще не позволяют при современном уровне развития вычислительной техники получить достаточно точное решение. Для обеспечения притяжения молекул особое значение приобретает *корреляция электронов*. Под корреляцией электронов понимают такое коллективное движение, когда они как бы «стараются» избегать друг друга и больше находиться в поле положительного заряда. Корреляция электронов представляет собой самостоятельную и сложную задачу квантовой химии. Поэтому теоретические квантово-химические методы в настоящее время используются наряду с подходами, основанными на законах классической физики.

**4.9.1.** ***Универсальные межмолекулярные взаимодействия.*** Все ММВ можно условно разделить на две группы: универсальные и специфические. Универсальные взаимодействия проявляются во всех молекулах без исключения. Эти взаимодействия часто называют связью или *силами Ван-дер-Ваальса*. Хотя эти силы значительно слабее сил короткодействующей химической связи (их энергия не превышает 8 кДж/моль), они являются первой причиной перехода большинства веществ из газообразного состояния в жидкое, устойчивости молекулярных кристаллов, адсорбции газов поверхностями твердых тел и других явлений. *Среди универсальных сил выделяют четыре составляющих: ориентационные, индукционные и дисперсионные силы притяжения, проявляющиеся на одних расстояниях, и силы отталкивания, обусловленные отталкиванием электронных облаков молекул и проявляющиеся при их дальнейшем сближении.*



*Ориентационная составляющая связана с полярностью молекул.* Молекула, обладающая дипольным моментом, притягивает другую полярную молекулу за счет электростатических сил диполь-дипольного взаимодействия (например, в жидком сероводороде). Молекулы при этом стремятся расположиться либо

последовательно: (− +) (− +) ($r$; $\mu_1$, $\mu_2$), либо антипараллельно: (− +) над (+ −) ($r$; $\mu_1$, $\mu_2$)

Такой ориентации препятствует тепловое движение молекул, усиливающееся с повышением температуры. Поэтому ориентационное взаимодействие тем больше, чем больше дипольные моменты, меньше расстояние между молекулами и ниже температура. Энергия ориентационного взаимодействия приближенно может быть оценена по формуле В. Кеезома:

$$E_{\text{ор}} = -(2/3)\cdot\mu_1^2\cdot\mu_2^2/kTr^6,$$

где $k$ — постоянная Больцмана, $T$ — температура, остальные величины определены на схемах.

Ориентационная составляющая ММВ существенно сказывается на свойствах вещества. Например, вещество кипит тогда, когда энергия ММВ преодолевается энергией кинетического движения молекул. Поэтому, чем больше энергия ММВ, тем до более высокой температуры следует нагреть вещество, чтобы оно закипело. Так, температура кипения жидкого азота равна −196 °C, а температура кипения оксида углерода (II), молекулы которого, в отличие от молекул азота, полярны, больше и равна −191,5 °C. Аналогично, температура плавления азота −210 °C меньше температуры плавления оксида углерода (II) −204 °C.

*Индукционная составляющая возникает при взаимодействии полярной и неполярной молекул*, например, HCl и $Cl_2$. При этом полярная молекула поляризует неполярную, в которой появляется (индуцируется) наведенный дипольный момент. В результате возникает диполь-дипольное притяжение молекул. Энергия индукционного взаимодействия тем больше, чем больше дипольный момент полярной молекулы и чем больше поляризуемость неполярной. Поляризуемость молекул — это мера смещения зарядов в молекуле в электрическом поле заданной напряженности. Поляризуемость резко увеличивается с увеличением размеров электронной оболочки. Например, в ряду молекул HCl, HBr и HI дипольный момент уменьшается, однако температуры плавления и кипения веществ увеличиваются, что связано с увеличением поляризуемости молекул.

Если две молекулы имеют постоянные дипольные моменты $\mu_1$ и $\mu_2$ и обладают поляризуемостями $\alpha_1$ и $\alpha_2$, то средняя потенциальная энергия их взаимодействия может быть оценена по формуле, полученной П. Дебаем:

$$E_{\text{инд}} = -(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)/r^6.$$

Ориентационные и индукционные силы между двумя молекулами зависят от присутствия других полярных молекул и, следовательно, не аддитивны.

*Дисперсионная составляющая притяжения молекул* универсальна и присутствует всегда. Наиболее отчетливо дисперсионное притяжение проявляется при взаимодействии неполярных молекул и взаимодействии атомов благородных газов. Эти силы сравнимы по величине с силами полярных межмолекулярных взаимодействий. Суть возникновения дисперсионных сил заключается в следующем. При движении электронов в молекуле мгновенно возникает асимметрия распределения положительных и отрицательных зарядов. В результате

такого движения электронов каждую молекулу можно рассматривать как место возникновения мгновенно существующих диполей различной направленности. Время существования такого осциллирующего диполя около $10^{-8}$ с. Попеременно возникающие диполи разных молекул в результате движения электронов ориентируются так, что возникает либо притяжение, либо отталкивание молекул. Однако в силу высокой «подвижности» электронов они движутся так, что вероятность возникновения притягивающихся диполей больше, чем отталкивающихся. Это связано с корреляцией электронов. Рассчитывают энергию дисперсионного взаимодействия молекул по формуле (Ф. Лондон):

$$E_{\text{дсп}} = -(3/2) \cdot [E_{\text{и}(1)} \cdot E_{\text{и}(2)}/(E_{\text{и}(1)} + E_{\text{и}(2)})] \cdot \alpha_1\alpha_2/r^6,$$

где $E_{\text{и}}$ — энергия ионизации.

С характером изменения дисперсионных сил связано, например, повышение температур плавления и кипения веществ в ряду $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$. В приведенном ряду молекул слева направо увеличиваются их размеры, а значит, и поляризуемость. Таким образом, в ряду однотипных веществ дисперсионное взаимодействие возрастает с увеличением размеров атомов, составляющих молекулы этих веществ. Например, в случае HCl на долю дисперсионных сил приходится 81% всего межмолекулярного взаимодействия, для HBr эта величина составляет 95%, а для HI — 99,5%.

Из приведенных выше формул для ориентационной, индукционной и дисперсионной составляющих универсальной энергии притяжения молекул видно, что все эти виды энергии могут быть представлены в виде

$$E_{\text{пр}} = -A/r^6,$$

где постоянная $A$ обобщает все составляющие взаимодействия для конкретного атома или молекулы.

*Энергия отталкивания электронных оболочек молекул* (четвертая составляющая сил ММВ) часто описывается степенной функцией вида

$$E_{\text{от}} = B/r^n,$$

где $B$ — постоянная, а $n$ равно 9, либо 12 или 15.

Поэтому на практике для расчетов энергии взаимодействия молекул или отдельных групп молекул между собой (например, аминокислотных остатков в молекулах белков) пользуются эмпирическим уравнением, обобщающим последние два (так называемый *потенциал Ленард-Джонса*):

$$E_{\text{мв}} = -A/r^6 + B/r^n.$$

Энергия межмолекулярного притяжения обычно не превышает 16 кДж/моль. Однако в молекулах с длинными цепями атомов число контактов между атомами может быть большим, и суммарная энергия межмолекулярной связи достаточна для образования прочных конгломератов молекул. Примером тому являются полимерные углеводороды: полиэтилен и др.

**4.9.2.** ***Составляющие межмолекулярного взаимодействия по методу молекулярных орбиталей.*** Метод молекулярных орбиталей позволяет дать более детальную на электронном уровне классификацию вкладов в энергию взаимодействия молекул. На рис. 4.47 схематично изображено взаимодействие МО, приводящее к различным вкладам.

Классификация межмолекулярных взаимодействий дает ясный физический смысл тому, как осуществляется ММВ. Поляризационный и дисперсионный вклады ($E_{\text{пол}}$ и $E_{\text{дсп}}$) соответствуют поляризационной и дисперсионной составляющей ван-дер-ваальсовых сил. Поляризационный вклад определяется взаимодействием зарядов, индуцированных взаимным влиянием, двух молекул.



Распределение заряда определяется составом и энергиями заселенных МО молекул, а также возможностью изменения их заселенности за счет переноса электронов на вакантные МО. Это и показано на рис. 4.47 соответствующими стрелками, соединяющими заселенные МО двух молекул и возможные возбуждения электронов с заселенных на вакантные МО. Дисперсионный вклад связан с корреляцией движения электронов и обязательно включает взаимодействия заселенных и вакантных МО обеих молекулярных систем. Эти два вклада по своей природе отрицательны и способствуют притяжению молекул между собой. Обменный вклад ($E_{\text{обм}}$) отвечает отталкиванию электронных оболочек двух молекул друг от друга и соответствует четвертой составляющей, выше обсуждавшихся сил Ван-дер-Ваальса. Энергия этого взаимодействия положительна. Последний вклад ($E_{\text{ПЗ}}$) относится к так называемому переносу заряда. Суть взаимодействия ясна из рис. 4.47: электроны с верхних занятых МО одной молекулы, поступают на нижние свободные МО другой, и тем самым способствуют стабилизации системы. Энергия системы из двух молекул в результате такого взаимодействия понижается. Последние два вклада ($E_{\text{обм}}$ и $E_{\text{ПЗ}}$) относятся к короткодействующим, а остальные — к дальнодействующим взаимодействиям. Учитывая наличие вклада с переносом заряда и более широкое описание методом МО остальных составляющих взаимодействия, данную классификацию следует считать общей для всех сил ММВ, в том числе и специфических.

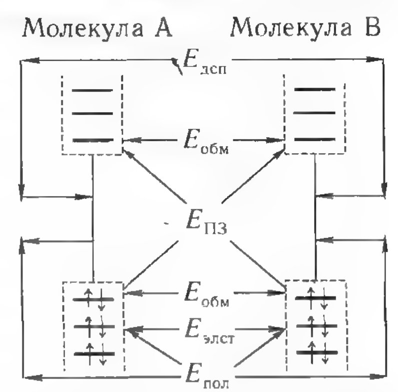



**Рис. 4.47. Вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия:** энергии поляризационного ($E_{\text{пол}}$), электростатического ($E_{\text{элст}}$), обменного ($E_{\text{обм}}$), переноса заряда ($E_{\text{ПЗ}}$), дисперсионного ($E_{\text{дсп}}$) взаимодействия.

**4.9.3.** ***Специфические межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь.*** *К специфическим межмолекулярным взаимодействиям относятся все виды взаимодействий донорно-акцепторного характера, т. е. связанные с переносом электронов от одной молекулы к другой.* Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи нам уже знаком (см. раздел 4.5.1), в данном случае происходит аналогичное взаимодействие, а образующаяся межмолекулярная связь также обладает всеми характерными особенностями ковалентной связи: насыщаемостью и направленностью.

Еще в XIX веке было замечено, что соединения, в которых атом водорода непосредственно связан с атомами фтора, кислорода и азота, обладают рядом аномальных свойств например, температур плавления и кипения. Обычно в ряду однотипных соединений элементов данной подгруппы температуры плавления и кипения с увеличением атомной массы элемента возрастают. Это объясняется усилением взаимного притяжения молекул, с увеличением размеров атомов и с ростом дисперсионного взаимодействия между ними. Так, в ряду HCl — HBr — HI температуры плавления равны соответственно — (−114,2 °C), (−86,9 °C) и (−50,8 °C). Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду $H_2S$ — $H_2Se$ — $H_2Te$. Однако, как показывают рис. 4.48 и 4.49, фтороводород и вода плавятся и кипят при аномально высоких температурах.

Эти и некоторые другие особенности соединений водорода объясняются *способностью атома водорода, соединенного с атомом сильно электроотрицатель-*

*ного элемента, к образованию еще одной химической связи с другим подобным атомом.* Эта связь называется *водородной.*

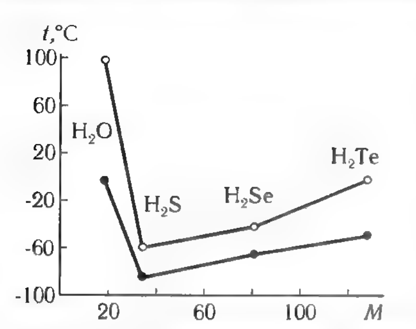



**Рис. 4.48. Зависимость температуры плавления (•) и кипения (○) водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы от молекулярной массы.**

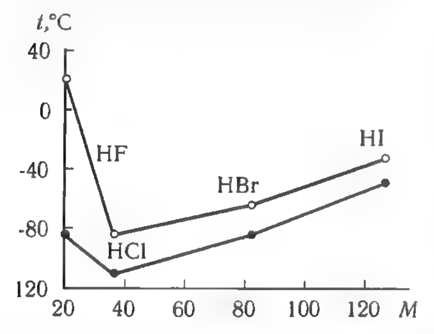



**Рис. 4.49. Зависимость температуры плавления (•) и кипения (○) водородных соединений галогенов от молекулярной массы.**

Возникновение водородной связи можно в первом приближении объяснить действием электростатических сил. При образовании полярной ковалентной связи между атомом водорода и атомом фтора электронное облако, первоначально принадлежавшее атому водорода, сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает значительный эффективный отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) с «внешней» по отношению к атому фтора стороны почти лишается электронного облака. Обладая ничтожно малыми размерами и, в отличие от других катионов, не имея внутренних электронных слоев, которые отталкиваются отрицательно заряженными атомами, ион водорода проникает в электронные оболочки других атомов. Поэтому между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы HF возникает электростатическое притяжение (см. $E_{элст}$ в разделе 4.9.2), образуется водородная связь.

Перекрывание электронных облаков неподеленной электронной пары фтора одной молекулы воды и орбитали водорода другой молекулы воды способствует образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Возникает положительный эффективный заряд на атоме водорода, частично освобождается 1*s*-орбиталь. На нее частично перемещается электронная плотность неподеленной электронной пары атома фтора другой молекулы воды. Поэтому водородная связь помимо ионного носит и ковалентный характер.

Процесс образования водородной связи при взаимодействии двух молекул HF может быть представлен следующей схемой:

$$H—F + H—F = H—F^{\delta-} \cdots H^{\delta+}—F$$

Здесь пунктиром обозначена водородная связь, а знаки «$\delta+$» и «$\delta-$» относятся к эффективным зарядам атомов. Стрелкой показано направление переноса электронной плотности по донорно-акцепторному механизму.

Из сказанного ясно, что *условием образования водородной связи является высокая электроотрицательность атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода.* Только при этом условии электронное облако атома водорода достаточно сильно смещается в сторону атома-партнера, а последний



приобретает высокий эффективный отрицательный заряд. Именно поэтому водородная связь характерна для соединений самых электроотрицательных элементов: сильнее всего она проявляется у соединений фтора и кислорода, слабее — у соединений азота и еще слабее — у соединений хлора и серы.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (150—400 кДж/моль). Она равна примерно 8 кДж/моль у соединений азота и достигает около 40 кДж/моль у соединений фтора. Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать *ассоциацию молекул,* т. е. их объединение в *димеры* (удвоенные молекулы) или *полимеры,* которые в ряде случаев существуют не только в жидком состоянии вещества, но сохраняются и при переходе его в пар. Именно ассоциация молекул, затрудняющая отрыв их друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак. Вода, в отсутствие водородных связей, должна была бы кипеть при температуре около −66 °C, а кипит при +100 °C. Только при кипении происходит разрыв всех водородных связей в воде.

В структуре льда водородные связи между молекулами воды образованы в максимально возможном количестве и располагаются по отношению к ковалентным связям O—H у каждой молекулы под углами, близкими к тетраэдрическим:

H—O      O—H
H      H
O
H      H
O      O—H
H   H      H

При этом длина водородной связи приблизительно в 2 раза больше (180 пм) длины ковалентной связи O—H (99 пм), а прочность водородной связи O—H составляет около 20 кДж/моль.

Водородная связь играет большую роль в процессах, происходящих при обычных температурах. Она обусловливает спиральные конфигурации вторичной структуры молекул белков, нуклеиновых кислот и важна в биологических процессах, например, в механизме памяти. Водородная связь ответственна за сильную ассоциацию молекул и высокую диэлектрическую постоянную не только воды, но и спиртов, и других жидкостей. Благодаря водородным связям лед легче жидкой воды, так что лед образуется на поверхности воды и предохраняет оставшуюся жидкую воду от потери тепла.

Глава 5

# АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

В зависимости от условий вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном и плазменном.

## 5.1. Твердое состояние

Твердое состояние вещества определяется тем, что энергия взаимодействия его частиц между собой выше кинетической энергии их движения:

$$E_{\text{взм}} > E_{\text{к}}\,.$$

**5.1.1. *Кристаллическое состояние вещества.*** В твердом состоянии большинство веществ имеет кристаллическое строение. В этом легко убедиться, расколов кусок вещества и рассмотрев полученный излом. Обычно на изломе (например, у сахара, серы, металлов) хорошо заметны расположенные под разными углами мелкие грани кристаллов, поблескивающие вследствие различного отражения ими света. В тех случаях, когда кристаллы очень малы, кристаллическое строение вещества можно установить при помощи микроскопа.

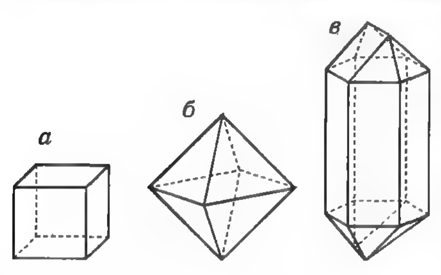


**Рис. 5.1. Формы кристаллов:** *а* — хлорид натрия, *б* — квасцы, *в* — нитрат натрия.

Каждое вещество обычно образует кристаллы совершенно определенной формы. Например, хлорид натрия кристаллизуется в форме кубов (рис. 5.1, *а*), квасцы — в форме октаэдров (рис. 5.1, *б*), нитрат натрия — в форме призм (рис. 5.1, *в*) и т. д. Кристаллическая форма — одно из характерных свойств вещества.

Классификация кристаллических форм основана на симметрии кристаллов. Различные случаи симметрии кристаллических многогранников подробно разбираются в курсах *кристаллографии* — науке о кристаллах. Связь между пространственным строением, природой химической связи и физико-химическими свойствами кристаллов изучает одна из составляющих наук кристаллографии — *кристаллохимия*. Здесь укажем только, что все разнообразие кристаллических форм может быть сведено к семи группам, или *кристаллическим системам*, которые, в свою очередь, подразделяются на классы.

Многие вещества, в частности железо, медь, алмаз, хлорид натрия, кристаллизуются в *кубической* системе. Простейшими формами этой системы являются куб, октаэдр, тетраэдр. Магний, цинк, лед, кварц кристаллизуются в *гексагональной* системе. Основные формы этой системы — шестигранные призма и бипирамида.

Природные кристаллы, а также кристаллы, получаемые искусственным путем, редко в точности соответствуют теоретическим формам. Обычно при затвердевании расплавленного вещества кристаллы срастаются вместе и потому





форма каждого из них оказывается не вполне правильной. При быстром выделении вещества из раствора тоже получаются кристаллы, форма которых искажена вследствие неравномерного роста в условиях кристаллизации.

Однако как бы неравномерно ни происходило развитие кристалла, как бы ни была искажена его форма, *углы, под которыми сходятся грани кристалла данного вещества, остаются одними и теми же.* Это один из основных законов кристаллографии — *закон постоянства гранных углов.* Поэтому по величине двугранных углов в кристалле можно установить, к какой кристаллической системе и к какому классу относится данный кристалл.

Особенности кристаллических тел не ограничиваются только формой кристаллов. Хотя вещество в кристалле совершенно однородно, многие из его физических свойств — прочность, теплопроводность, отношение к свету и др. — не всегда одинаковы по различным направлениям внутри кристалла. Эта важная особенность кристаллических веществ называется *анизотропией.*

Вырежем, например, в различных направлениях из кубического кристалла каменной соли два одинаковой толщины бруска (рис. 5.2) и определим сопротивление этих брусков разрыву. Оказывается, что для разрыва второго бруска требуется сила в 2,5 раза бо́льшая, чем для разрыва первого бруска. Очевидно, что прочность кристаллов каменной соли в направлении, перпендикулярном граням куба, в 2,5 раза меньше, чем в направлении диагоналей.

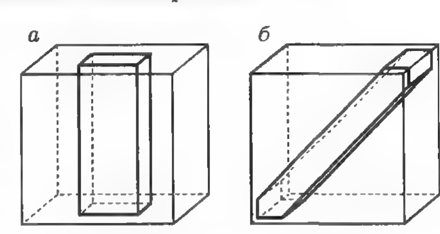


**Рис. 5.2. Бруски, вырезанные из кристаллов каменной соли:** *а* — в направлении, перпендикулярном граням куба; *б* — в направлении диагонали одной из граней куба.

Во многих кристаллах различие между прочностью по разным направлениям настолько велико, что при ударе или разламывании они раскалываются по тем плоскостям, перпендикулярно к которым прочность минимальна. Это свойство кристаллов называется *спайностью.* Примером проявления спайности могут служить кристаллы слюды, раскалывающейся, как известно, на тончайшие пластинки.

**Внутреннее строение кристаллов.** Давно предполагали, что внешняя форма кристалла отражает его внутреннее строение и обусловлена правильным расположением частиц, составляющих кристалл, — молекул, атомов или ионов. Это расположение можно представить в виде *кристаллической решетки* — пространственного каркаса, образованного пересекающимися прямыми линиями. В точках пересечения линий — *узлах решетки* — лежат центры частиц.

Исследовать внутреннюю структуру кристаллов удалось в XX веке, после того, как в 1912 г. была открыта дифракция рентгеновских лучей, на которой основан *рентгеноструктурный анализ.*

При падении пучка монохроматических (т. е. одинаковых по длине волны) рентгеновских лучей на грань кристалла бо́льшая часть пучка проходит через кристалл, но некоторая его доля претерпевает отражение. Это отражение происходит от плоскостей, образованных частицами, составляющими кристаллическую решетку данного вещества. Такие плоскости играют роль штрихов дифракционной решетки; расстояния между ними близки к длинам волн рентгеновских лучей, поэтому последние, отражаясь от параллельных плоскостей, интерферируют друг с другом. При определенных углах падения пучка лучей на грань кристалла наблюдается усиление отраженного луча, которое регистрируется на фотопленке или другим образом — получается *рентгенограмма* данного кристалла. Расшифровка ее, при известной длине волны применяемого излучения, приводит к определению расстояний между соседними плоскостями или, что то же самое, между соседними атомами (ионами) в кристалле

данного вещества. Интенсивность отраженного рентгеновского излучения тем выше, чем больше электронная плотность на отражающем атоме. Поэтому рентгеноструктурный анализ позволяет составлять *карты распределения электронной плотности* в молекулах и кристаллах и, строго говоря, дает информацию о положении в пространстве центров тяжести электронной плотности атомов.

Рентгеноструктурный анализ служит основным методом изучения строения твердых тел. В некоторых случаях используют дифракцию электронов (электронографический анализ), а также нейтронов.

Электронное излучение рассеивается ядрами атомов и тем сильнее, чем выше заряд ядра, поэтому электронография дает сведения о положении ядер молекулы. Совместное рассмотрение данных рентгенографии и электронографии позволяет выяснить характер отклонения положения центра электронной плотности атома от положения его ядра — деформацию электронной плотности. Нейтронное излучение, в отличие от рентгеновского и электронного, ощутимо рассеивается ядрами атомов водорода и подходит для нахождения их координат.

В настоящее время перечисленными методами структурного анализа изучено строение многих неорганических, органических и элементоорганических веществ, имеющих практическое и научное значение. Большие успехи достигнуты в расшифровке структур биологически важных веществ (нуклеиновых кислот, белков).

Итак, особенностями кристаллов являются высокая степень упорядоченности частиц (наличие ближнего и дальнего порядка), определенная симметрия образуемых частицами элементарных ячеек и, как следствие, анизотропия свойств. В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от того, какие силы взаимодействия между ними преобладают в данном кристалле, различают молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки.

В узлах *молекулярных* решеток находятся молекулы. Они связаны друг с другом межмолекулярными силами. В узлах *атомных* решеток находятся атомы; они связаны друг с другом ковалентной связью. В узлах *ионных* решеток располагаются, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы. Они связаны друг с другом силами электростатического притяжения. Наконец, в узлах *металлических* решеток находятся атомы металла, удерживаемые вместе металлической связью.

Молекулярные и атомные решетки присущи веществам с ковалентной связью, ионные — ионным соединениям, металлические — металлам и их сплавам.

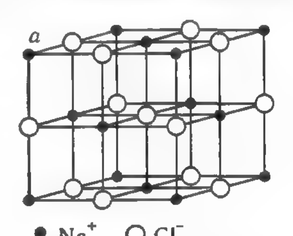
Веществ, обладающих атомными решетками, сравнительно мало. К ним принадлежат алмаз, кремний и некоторые неорганические соединения. Эти вещества характеризуются высокой твердостью (алмаз — самое твердое естественное вещество), они тугоплавки и нерастворимы практически ни в каких растворителях. Такие их свойства обусловлены прочностью ковалентной связи. Если атомы в кристаллической решетке связаны только $\sigma$-связями, то вещество не проводит электрического тока и является изолятором (кварц). Если в атомной кристаллической решетке присутствуют делокализованные $\pi$-связи, то вещество может иметь хорошую электропроводность (графит). Попытка сдвига одних участков кристаллической решетки относительно других приводит при достаточном усилии к ее разрушению, что связано с разрывом ковалентных связей, обладающих направленностью. Количество ближайших частиц в кристаллической решетке, окружающих выбранную, называется *координационным числом.* Координационное число в атомных решетках определяется числом $\sigma$-связей центрального с окружающими его атомами и, в силу насыщаемости ковалентной связи, не достигает больших значений. Часто оно равно четырем.



Веществ с молекулярной решеткой очень много. К ним принадлежат неметаллы, за исключением углерода и кремния, все органические соединения с неионной связью и многие неорганические вещества. Силы межмолекулярного взаимодействия значительно слабее сил ковалентной связи, поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую твердость, легкоплавки и летучи. В соответствии с природой межмолекулярных взаимодействий эти вещества обычно прозрачны и являются изоляторами.

К соединениям с ионной связью, образующим ионные решетки, относится большинство солей и небольшое число оксидов. По прочности ионные решетки уступают атомным, но превышают молекулярные. Ионные соединения имеют сравнительно высокие температуры плавления; летучесть их в большинстве случаев невелика. Они обладают хрупкостью и являются диэлектриками. В связи с тем, что ионная связь ненасыщенна и ненаправленна, ионная решетка характеризуется высокими координационными числами (6, 8).

Металлические решетки образуют простые вещества большинства элементов периодической системы — металлы. По прочности металлические решетки находятся между атомными и молекулярными кристаллическими решетками. Это связано с тем, что металлической связи присущи и характерные черты ковалентной связи, и отдельные черты дальнодействующей связи. Металлические решетки бывают и малопрочные, например, ртуть — жидкая. Металлам свойственны непрозрачность, характерный металлический блеск, хорошая тепло- и электропроводность и другие характерные свойства. Упрощенно металлическая решетка представляется в виде положительно заряженных ионов, располагающихся в узлах ее, и электронов, двигающихся между ними. Атомы металлов, с характерным для них дефицитом валентных электронов, должны иметь как можно больше соседних атомов, чтобы этот дефицит компенсировать за счет электронов соседей. Поэтому координационное число здесь достигает больших значений (8—12).



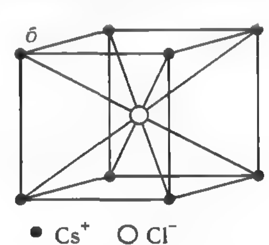




**Рис. 5.3. Кристаллические решетки хлорида натрия (*а*) и хлорида цезия (*б*).**

Существуют вещества, в кристаллах которых значительную роль играют несколько видов взаимодействия между частицами. Так, в графите атомы углерода связаны друг с другом в одних направлениях ковалентными связями локализованного и делокализованного характера, а в других — межмолекулярной связью. Поэтому решетку графита можно рассматривать и как атомную, и как металлическую, и как молекулярную. Во многих неорганических соединениях, например, в BeO, ZnS, CuCl, связь между частицами, находящимися в узлах решетки, является частично ионной и частично ковалентной; решетки подобных соединений можно рассматривать как промежуточные между ионными и атомными.

Решетки различных веществ различаются между собой не только по природе образующих их частиц, но и по взаимному расположению частиц в пространстве — по своему строению. Каждую решетку можно охарактеризовать ее *элементарной ячейкой* — наименьшей частью кристалла, имеющей все особенности структуры данной решетки (см. рис. 5.3).

Как видно, в кристалле NaCl каждый ион окружен шестью ближайшими ионами противоположного знака, а в кристалле CsCl — восемью. Таким образом,

координационное число иона $Na^+$ и иона $Cl^-$ в кристалле NaCl равно 6, а ионов $Cs^+$ и $Cl^-$ в кристаллах CsCl равно 8. В кристаллах обеих этих солей, а также других ионных соединений все связи каждого иона с ближайшими ионами противоположного знака равноценны. То же справедливо и для кристаллов с атомной или смешанной атомно-ионной структурой. В таких веществах, как алмаз, карборунд SiC, имеющих атомную решетку, или как ZnS, $Al_2O_3$, обладающих промежуточной атомно-ионной структурой, все связи каждого атома с ближайшими соседними атомами равноценны. Такие образования правильнее называть макромолекулами.

*Реальные кристаллы.* Внутренняя структура кристалла, характеризующаяся строгой пространственной периодичностью, представляет собой известную идеализацию. Исследование строения реальных кристаллов показало, что во всяком кристалле эта периодичность всегда несколько нарушена. В реальных кристаллах наблюдаются *дефекты структуры.* Число этих дефектов и их тип оказывают влияние на некоторые свойства кристаллических веществ. В ряде случаев это влияние очень сильно, а некоторые из таких *структурно-чувствительных* свойств имеют очень большое практическое значение.

Дефекты структуры реальных кристаллов разнообразны. Прежде всего различают точечные, линейные и поверхностные дефекты. Простейшие и в то же время важнейшие точечные дефекты — это незанятые узлы решетки, или *вакансии,* и атомы, находящиеся в междуузлиях. Существование таких дефектов связано с тем, что отдельные атомы или ионы решетки имеют энергию, превышающую ее среднее значение при данной температуре. Такие атомы колеблются интенсивнее других и могут переместиться с одного места на другое, например, из узла решетки в междуузлие. Вышедший из узла атом называется *дислоцированным,* а незаполненное место, где он ранее находился, — вакансией. В любой момент соседний с вакансией атом может перейти на ее место, освободив новую вакансию. Таким образом, вакансии переходят с одного места на другое. Точечные дефекты оказывают очень большое влияние на свойства полупроводниковых материалов.

Линейные дефекты структуры называются *дислокациями.* Простейший вид дислокации — краевая дислокация. Она представляет собой край одной из атомных плоскостей, обрывающейся внутри кристалла. Дислокации возникают как в процессе роста кристаллов, так и при местных механических, тепловых и других воздействиях на кристаллы. На рис. 5.4 изображена краевая дислокация (линия $AB$), возникшая в результате сдвига части кристалла по плоскости $ABCD$ в направлении, указанном стрелкой.

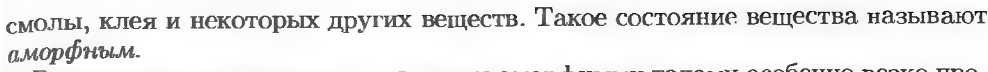
**Рис. 5.4. Схема краевой дислокации.**

Подобно точечным дефектам, дислокации подвижны. Их подвижность особенно велика в случае металлических кристаллов. Механические свойства металлов сильно зависят от плотности дислокаций (т. е. от числа в единице объема) и от их способности к перемещению по кристаллу.

Поверхностные дефекты, наблюдаемые на поверхности кристаллического тела или на границе кристаллов между собою, представляют комбинации большого числа различных точечных и линейных дефектов.

**5.1.2.** ***Аморфное состояние вещества.*** Среди твердых тел встречаются такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его окажется гладким и, в отличие от изломов кристаллов, ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании кусков




смолы, клея и некоторых других веществ. Такое состояние вещества называют *аморфным.*

Различие между кристаллическими и аморфными телами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. В то время как кристаллы каждого вещества плавятся при строго определенной температуре и при той же температуре происходит переход из жидкого состояния в твердое, аморфные тела не имеют определенной температуры плавления. При нагревании аморфное тело постепенно размягчается, начинает растекаться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении оно также постепенно затвердевает.

В связи с отсутствием определенной температуры плавления аморфные тела обладают и другой особенностью: многие из них подобно жидкостям текучи, т. е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность, в теплом помещении за несколько недель растекается, принимая форму диска.

В отношении внутреннего строения различие между кристаллическим и аморфным состояниями вещества состоит в следующем. Упорядоченное расположение частиц в кристалле, отражаемое элементарной ячейкой, сохраняется на больших участках кристаллов, а в случае хорошо образованных кристаллов — во всем их объеме. В аморфных телах упорядоченность в расположении частиц наблюдается только на очень малых участках. Кроме того, в ряде аморфных тел даже эта местная упорядоченность носит лишь приблизительный характер. Это различие можно коротко сформулировать следующим образом: структура кристаллов характеризуется *дальним порядком,* структура аморфных тел — *ближним.*

Аморфное состояние характерно, например, для силикатных стекол. Некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Например, диоксид кремния $SiO_2$ встречается в природе в виде хорошо образованных кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии (минерал кремень). При этом кристаллическое состояние всегда более устойчиво. Поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен, а обратное превращение — самопроизвольный переход из аморфного состояния в кристаллическое — возможно и иногда наблюдается. Примером такого превращения служит *расстеклование* — самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах, сопровождающаяся разрушением его.

## 5.2. Жидкости

В жидком состоянии энергия межмолекулярного взаимодействия частиц соизмерима с кинетической энергией движения частиц:

$$E_{\text{мв}} \approx E_{\text{к}} \, .$$

Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и кристаллическим. По одним свойствам жидкости близки к газам, по другим — к твердым телам. С газами жидкости сближает прежде всего их изотропность и текучесть; последняя обусловливает способность жидкости легко изменять внешнюю форму. Однако высокая плотность и малая сжимаемость жидкостей приближает их к твердым телам.

Способность жидкостей легко изменять свою форму говорит об отсутствии в них прочных сил межмолекулярного взаимодействия. В то же время низкая сжимаемость жидкостей, обусловливающая способность сохранять постоянный при данной температуре объем, указывает на присутствие хотя и не жестких, но все же значительных сил взаимодействия между частицами.

В результате применения к жидкостям методов структурного анализа установлено, что по структуре жидкости подобны аморфным телам. В большинстве жидкостей наблюдается ближний порядок — число ближайших соседей у каждой молекулы и их взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной жидкости.

Степень упорядоченности частиц у различных жидкостей различна. Кроме того, она изменяется при изменении температуры. При низких температурах, незначительно превышающих температуру плавления данного вещества, степень упорядоченности расположения частиц данной жидкости велика. С ростом температуры она падает, и по мере нагревания свойства жидкости все больше и больше приближаются к свойствам газа. При достижении критической температуры различие между жидкостью и газом исчезает.

Вследствие сходства во внутренней структуре жидкостей и аморфных тел последние часто рассматриваются как жидкости с очень высокой вязкостью, а к твердым телам относят только вещества в кристаллическом состоянии. Уподобляя аморфные тела жидкостям, следует, однако, помнить, что в аморфных телах, в отличие от обычных жидкостей, частицы имеют незначительную подвижность — такую же, как в кристаллах.

Таким образом, особенность структуры жидкости состоит в том, что отсутствует дальний, но присутствует ближний порядок расположения частиц. Проявление ближнего порядка заключается в том, что молекулы, расположенные в первой сфере окружения данной молекулы, в большей мере задерживаются около нее и, таким образом, определяют некоторую упорядоченность.

Однако в жидкостях может проявляться и еще бóльшая упорядоченность — с некоторой степенью дальнего порядка. Это происходит в тех случаях, когда универсальные силы межмолекулярного взаимодействия дополняются специфическими силами. К числу последних относятся слабые взаимодействия молекул воды за счет водородных связей, обладающих направленностью.

## 5.3. Газообразное состояние вещества

В газообразном состоянии вещества энергия межмолекулярного взаимодействия частиц меньше их кинетической энергии:

$$E_{\text{мв}} < E_{\text{к}} .$$

Поэтому молекулы (атомы) газа не удерживаются вместе, а свободно перемещаются в объеме, значительно превышающем объем самих частиц. Силы межмолекулярного взаимодействия проявляются тогда, когда молекулы подходят друг к другу на достаточно близкое расстояние. Слабое межмолекулярное взаимодействие обусловливает малую плотность газа, стремление к безграничному расширению, способность оказывать давление на стенки сосуда, препятствующие этому стремлению. Молекулы газа находятся в беспорядочном хаотическом движении. Поэтому в газе отсутствует какой-либо порядок относительного расположения частиц.

Состояние газа характеризуют температурой ($T$), давлением ($p$) и объемом ($V$).

При малых давлениях и высоких температурах газы ведут себя приблизительно одинаково. Но уже при обычных и, особенно, пониженных температурах и высоких давлениях начинают проявляться индивидуальности газов. Повышение внешнего давления и понижение температуры сближает частицы газа, поэтому межмолекулярное взаимодействие начинает проявляться в большей степени. Для расчета параметров таких газов уже нельзя применять уравнение Клапейрона—Менделеева: $pV = (m_{\text{B}}/M_{\text{B}})RT$, а можно применять видоизмененное



уравнение — *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(p + \frac{an_{\text{B}}^2}{V^2}\right) \cdot (V - bn_{\text{B}}) = n_{\text{B}}RT ,$$

где $a$ и $b$ — постоянные члены, учитывающие наличие сил притяжения между молекулами и собственный объем молекул, соответственно, $n_{\text{B}} = m_{\text{B}}/M_{\text{B}}$.

При сжатии газов, когда происходит значительное увеличение их плотности, силы межмолекулярного взаимодействия становятся все более ощутимыми. Это приводит к созданию условий для образования из молекул различных ассоциатов.

*Ассоциаты* — относительно неустойчивые группы молекул или атомов, возникающие за счет дальнодействующих химических связей. Образуются в жидком или газообразном состоянии вещества. Так, в разреженных парах ($p = 1$ Па) аргон образует димеры $Ar_2$, время жизни которых при 77 К составляет $1 \cdot 10^{-5}$ с. Равновесное расстояние между атомами аргона в ассоциате составляет 381 пм. С увеличением давления аргона появляются более сложные его ассоциаты, состоящие из большего числа атомов. Из природы сил межмолекулярного взаимодействия (раздел 4.9.2) следует, что число таких ассоциатов при данной температуре будет тем больше, чем больше размеры молекул и их поляризуемость, полярность и возможность образования специфических межмолекулярных связей. В этом случае такие вещества будут переходить из газообразного состояния в жидкое при более высоких температурах.

## 5.4. Плазменное состояние вещества

Плазменное состояние вещества возникает, если кинетическая энергия его частиц превышает энергии ионизации составляющих его атомов:

$$E_{\text{к}} > E_{\text{и}} .$$

При соблюдении данного условия возникает ионизированный газ. Вещество представляет собой атомы, ионы атомов и электроны. В этом состоянии образуются и мгновенно распадаются короткоживущие разнообразные объединения перечисленных частиц. Такое состояние вещества называют плазмой. При образовании плазмы протекает в основном процесс ионизации атомов элементов с отрывом от них электронов:

$$\text{Э} \longrightarrow \text{Э}^+ + e^- .$$

Процесс рекомбинации направлен в противоположную сторону и уменьшает число ионов:

$$\text{Э}^+ + e^- \longrightarrow \text{Э} .$$

В меньшей степени идет процесс захвата образовавшихся электронов другими атомами с образованием анионов:

$$\text{Э} + e^- \longrightarrow \text{Э}^- .$$

Поэтому *плазмой* считают динамическую систему беспрерывно перемещающихся атомов, электронов, положительных ионов, атомных ядер с протеканием процессов ионизации и рекомбинации атомов и ионов.

Плазма возникает при нагревании вещества до очень высоких температур. Различают низкотемпературную плазму и высокотемпературную плазму.

*Низкотемпературная плазма* возникает при температурах от $10^4$ до $10^5$ К. Для нее характерна невысокая степень ионизации. Степень ионизации плазмы ($\alpha$) — отношение числа заряженных частиц к общему числу всех ее частиц. Выражают ее обычно в %. Низкотемпературная плазма бывает слабо ионизированной ($\alpha < 1\%$) и умеренно ионизированной ($\alpha > 1\%$). Такая плазма присутствует

и применяется во многих важных процессах: дуговой сварке и резке металлов, дуговой плавке металлов, лампах дневного света, пламени газовой горелки и др. Получают ее продуванием холодного газа через горящий разряд в специальных генераторах плазмы — плазмотронах.

Для *высокотемпературной плазмы* требуется температура выше, чем $10^5$ К. Степень ионизации такой плазмы близка к 100%. Она существует на Солнце, во время молний, получается при экспериментах по термоядерному синтезу.

Для плазмы характерна высокая электропроводность. Наличие заряженных и подвижных частиц обеспечивает низкотемпературной плазме электропроводность, близкую к электропроводности металлов. Повышение температуры увеличивает электропроводность плазмы так, что при температуре около $10^8$ К плазма проводит электрический ток в 20 раз лучше, чем медь.

Плазма сильно взаимодействует с электрическими и магнитными полями, проявляя упругость.

Плазма — квазинейтральна. Это значит, что в целом она электрически нейтральна, хотя и содержит положительно и отрицательно заряженные частицы. Это обусловлено тем, что в среднем концентрации зарядов противоположного знака равны друг другу.

Как уже отмечалось, для плазмы характерно постоянное формирование, изменение и распад разнообразных объединений частиц. Взаимодействие их при этом имеет электростатическую и квантово-механическую природу.

Плазменное состояние — самое распространенное состояние вещества во Вселенной. В таком состоянии находится около 99% материи. Земля в этом плане относится к редкому исключению.

## 5.5. Промежуточные состояния вещества

Существуют вещества, способные в определенном температурном интервале выше точки плавления проявлять одновременно свойства жидкости и свойства твердого кристаллического тела. Эти вещества получили название жидких кристаллов. Будучи расплавленными, такие вещества могут образовывать мутные жидкие фазы, которые при дальнейшем нагревании после некоторой температуры становятся прозрачными. Эта температура получила название *температуры просветления*. Фактически только после этой температуры вещество окончательно становится жидкостью: она текуча, образует капли и изотропна по свойствам. В интервале от температуры плавления до температуры просветления вещество обладает типичными свойствами жидкости, кроме изотропности. Появляется анизотропия физических свойств. Поэтому описываемые вещества, одновременно проявляющие свойства кристалла и жидкости, называют *жидкими кристаллами*.

Молекулы жидких кристаллов представляют собой крупные органические молекулы с асимметричной формой основной цепи: стержнеобразные, дископодобные, пластиноподобные и др. В силу асимметричности у них в одном направлении гораздо больше физических контактов для проявления межмолекулярного взаимодействия, чем в другом. В результате, стремясь к минимуму энергии, молекулы выстраиваются в ряды, пачки, плоскости, ориентируясь друг относительно друга. Например, при комнатной температуре свойства жидкого кристалла проявляет 4-пентил-4′-цианобифенил:

$$CH_3(CH_2)_4 - C_6H_4 - C_6H_4 - CN \quad (\xrightarrow{\;n\;})$$

Его молекула на концах вытянутой в одном направлении группировки атомов имеет различные по характеру группы: полярную и неполярную. Также имеется



длинная цепочка атомов с делокализованными $\pi$-электронами. Поэтому молекула обладает высокой поляризуемостью и активно взаимодействует с другими молекулами, ориентированными параллельно оси ее преимущественной ориентации $n$. При комнатной температуре вещество находится в жидком состоянии, но часть молекул, взаимно поляризуясь, еще остается рядом друг с другом так, что в жидкости соблюдается дальний порядок расположения молекул в одной плоскости. В результате наблюдается анизотропия свойств. Условия существования жидкокристаллического состояния следующие:

$$E_к < E_{мв}(\parallel) \quad и \quad E_к \approx E_{мв}(\perp),$$

где $E_{мв}(\parallel)$ и $E_{мв}(\perp)$ — энергии межмолекулярного взаимодействия параллельно и препендикулярно друг к другу ориентированных молекул вещества. Таким образом, для проявления жидкокристаллического состояния, должна существовать ярко выраженная анизотропия сил межмолекулярного взаимодействия двух молекул.

В промежуточной области между аморфным и кристаллическим состоянием вещества находится *нанокристаллическое* состояние, состоящее из нанокристаллов. *Нанокристаллы* — это кристаллы размером от 0,1 до 10 нм (в среднем 1 нм). Учитывая, что размеры атомов в среднем составляют около 0,2 нм (у меди 0,256 нм) в одном измерении нанокристалла их может уместиться около $^{10}/_{0,2} = 50$, а в трехмерном кристалле $(50 \times 50 \times 50 = 125 \cdot 10^3)$ — приблизительно $10^5$ атомов. Получившаяся величина существенно ниже числа атомов в обычных кристаллах, находящегося в пределах от $10^{21}$ до $10^{25}$. По этой причине в нанокристаллических материалах от 2 до 50% объема приходится на атомы, находящиеся на границах между кристаллами. Состояние этих атомов отличается от состояния атомов в аморфных или кристаллических веществах. Характерной чертой нанокристаллических материалов является разупорядоченность (хаотичность) границ между нанокристаллами (рис. 5.5).

**Рис. 5.5. Схематическое изображение строения нанокристаллического материала;** ● — атомы нанокристалла, ○ — атомы, находящиеся на границах между нанокристаллами.

В 1 $см^3$ число таких разнообразных границ может быть около $10^{19}$.

Экспериментально установлено, что в нанокристаллах отсутствуют дислокации атомов, уменьшающие прочность кристаллов. Поэтому нанокристаллы гораздо прочнее обычных кристаллов. Однако беспорядочно ориентированные межкристаллические области материалов уменьшают их прочность. В целом же наблюдается повышение прочности нанокристаллических материалов по сравнению с обычными кристаллическими в 2—2,5 раза. По этой причине применение нанокристаллических материалов должно привести к существенной экономии металлов и сплавов.

Нанокристаллическое состояние вещества характеризуется и другими особенностями. При уменьшении размеров кристалла до 6—7 нм в поперечнике ферромагнитные свойства железа и никеля переходят в парамагнитные. Электронные свойства нанокристаллов также отличаются от свойств обычных материалов. При этом в большей мере проявляются квантовые эффекты. Поэтому нанокристаллы открывают перспективы в создании новых информационных систем.

Пока нанокристаллическая структура чистых металлов неустойчива и даже при комнатной температуре поисходит самопроизвольный рост кристаллов до макроскопических размеров.

Глава 6

# ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химические процессы могут протекать с изменением химического состава вещества (такие процессы называются химическими реакциями) и без изменения, как, например, в фазовых переходах. Часто процессы условно записывают в виде уравнений химических реакций или схем процесса. Исходные вещества в таких записях помещают в левой части, а конечные вещества (продукты реакции) — в правой.

Совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно выделенная из окружающей среды, называется *системой*. Примерами систем могут быть совершенно различные объекты: атом водорода (система из ядра и электрона), водный раствор различных солей, смесь газов над поверхностью катализатора в химической реакции и др.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы.

*Открытой системой* называется система, которая может обмениваться энергией и массой с окружающей средой. Например, при смешении в пробирке карбоната натрия (соды) с раствором хлороводородной кислоты протекает химическая реакция:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Масса системы уменьшается (улетучивается диоксид углерода и частично пары воды), часть выделяющегося тепла тратится на нагрев окружающего воздуха.

*Закрытой системой* называется система, которая может обмениваться с окружающей средой только энергией. Только что рассмотренная система из соды с раствором кислоты в пробирке будет закрытой системой, если пробирка закрыта пробкой. В этом случае обмен массой невозможен, но тепло реакции через стенки пробирки передается окружающей среде.

*Изолированной системой* называется система постоянного объема, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни массой, ни энергией. Понятие изолированной системы является абстрактным [1], так как на практике абсолютно изолированных систем не существует. Примером приближенно изолированной системы является та же сода с раствором кислоты в закрытой пробкой пробирке, помещенной в теплоизолирующий материал, например, в термос (или сосуд Дьюара).

Отдельная часть системы, отделенная от других ее частей хотя бы одной поверхностью раздела, называется *фазой*. Например, система, приведенная на рис. 6.1, включает три фазы и две поверхности раздела. Фаза может быть механически отделена от других фаз системы.

Не всегда фаза имеет на всем своем протяжении одинаковые физические свойства и однородный химический состав, например, смесь газов часто в верхних слоях обогащена более легким газом, а в нижних слоях — более тяжелым; однородный химический состав на протяжении всей фазы не соблюдается. Фаза может быть прерывна, например, кусочки льда, плавающие на поверхности воды; туман, дым, пена — двухфазные системы.

[1] Слово «абстрактный» происходит от лат. *abstractio* — отвлечение; оно означает отвлеченный, не имеющий реального воплощения предмет.






**Рис. 6.1. Пример трехфазной системы:** *а* — поверхности раздела фаз; *б* — фазы системы.

Система, состоящая из веществ, находящихся в одной фазе, называется *гомогенной*. Система, состоящая из веществ, находящихся в разных фазах и имеющая хотя бы одну поверхность раздела, называется *гетерогенной*. Примером гомогенной системы является воздух — смесь азота, кислорода, водорода и других газов, а гетерогенной — молоко, дым.

*Компонентом* системы называется вещество, которое *может быть выделено* из системы и существовать вне ее. Так, на рис. 6.1 приведены три компонента системы: вода в жидком, твердом и газообразном состоянии. Известно, что при растворении в воде многие соли распадаются на ионы, например, хлорид натрия распадается на катион $Na^+$ и анион $Cl^-$. Однако эти ионы не могут считаться компонентами системы — раствора соли в воде, так как они не могут быть выделены из данного раствора и существовать по отдельности. Компонентами будут вода и хлорид натрия.

Состояние системы определяется ее *параметрами*. Параметры системы могут быть заданы на молекулярном уровне (координаты, количество движения каждой из молекул, очередность обмена молекул положениями в пространстве, энергией и др. — *микроскопические* параметры) и на уровне описания состояния сразу всей системы (*макроскопические* параметры). Любому макроскопическому состоянию системы отвечает множество различных положений и движений молекул, т. е. множество микроскопических состояний. Макроскопических параметров, в отличие от микроскопических, немного, что очень удобно для их практического применения.

*В химической термодинамике мы будем рассматривать только системы, в которых отсутствуют направленные потоки теплоты, концентрации, давления — системы, находящиеся в термодинамическом равновесии.* И возьмем в качестве *термодинамических параметров* температуру, давление, объем и концентрацию. В дальнейшем нам еще понадобится теплоемкость.

*Давление* ($p$) характеризует подвижность молекул и определяется силой действия газообразных частиц на стенки сосуда. Давление измеряют в Па, но используются и внесистемные единицы: атмосфера (атм), миллиметры ртутного столба (мм рт. ст.) и др.: 1 атм = 760 мм рт. ст. = 101,325 кПа.

*Объем* ($V$) характеризует часть пространства, занимаемого веществом, и определяется энергией взаимодействия молекул между собой. Измеряют объем в $м^3$, $см^3$. Используются специальные названия кубического дециметра ($дм^3$) и кубического сантиметра ($см^3$): литр (л) и миллилитр (мл). При очень точных измерениях следует применять соотношение: 1 л = 1,000028 $дм^3$.

*Температура* ($T$, $t$) характеризует степень нагретости системы, среднюю кинетическую энергию частиц вещества, измеряется в К, °С. Системой единиц СИ допускается применение двух температурных шкал: термодинамической шкалы Кельвина и стоградусной шкалы Цельсия. Для перевода температур, выраженных по шкалам Фаренгейта (°F) и Реомюра (°R), в температуру по шкале Цельсия служат равенства $t°R = 0,8\ t°C$; $t°F = 1,8\ t°C + 32°C$.

*Концентрация* вещества ($c$) определяет количественный состав раствора, смеси или расплава. Например, молярная концентрация — количество молярных масс вещества, содержащихся в 1 л раствора или газовой смеси (моль/л) [2].

Набор параметров $(p, V, T)$ назовем *состоянием системы*. Изменение состояния системы назовем процессом и будем различать процессы

изохорный ($V = \text{const}$),
изобарный ($p = \text{const}$),
изотермический ($T = \text{const}$),
адиабатный (теплота $Q = 0$).

Процесс, конечно, не может состоять из положений равновесия, но если процесс идет так медленно, что после каждого небольшого изменения параметров система успевает достичь термодинамического равновесия, то можно считать процесс «почти равновесным». Такие процессы мы будем называть *квазистатическими* и применять к ним все формулы, выведенные для равновесных систем. Можно показать, что равновесные процессы *обратимы*, т. е. такие, что система может возвратиться в начальное состояние тем же путем. Понятие обратимого процесса будет важно при введении понятия энтропии.

Изменение отдельных свойств системы определяется только значениями параметров в конечном и исходном состояниях системы. Они не зависят от того, как были достигнуты исходное и конечное состояния. Такие свойства однозначно характеризуют систему и называются *функциями состояния системы*. Для любого химического процесса, любой реакции, выражаемыми уравнением:

$$\sum \nu_i \mathrm{A}_i = \sum \nu_j \mathrm{B}_j,$$

изменение любой функции состояния системы ($Z$) рассчитывается с помощью одного и того же выражения:

$$\Delta Z = \sum \nu_j Z_j - \sum \nu_i Z_i, \tag{6.1}$$

где $\mathrm{A}_i$ — исходные вещества или реагенты, $\mathrm{B}_j$ — конечные вещества или продукты реакции, $\nu_i$ и $\nu_j$ — стехиометрические коэффициенты, $\Delta Z$ — изменение функции состояния системы, $Z_j$ и $Z_i$ — значения функции состояния системы в конечном и начальном состояниях соответственно. Если какая-либо величина является функцией состояния системы, то, применяя выражение (6.1) для расчета изменения этой величины, мы избавляемся от необходимости знать всю предысторию ее изменения. Это оказывается очень удобным в практических целях, приводя к сильному упрощению расчетов. В дальнейшем для бесконечно малых приращений функций состояния мы будем использовать обозначение $\mathrm{d}Z$, подчеркивая этим, что полные дифференциалы этих функций можно интегрировать, а для приращений величин, не являющихся функциями состояния, — $\delta Z$, интегрировать их в общем случае нельзя.

## 6.1. Основные понятия химической термодинамики

Превращения одних видов энергии и работы в другие изучает наука *термодинамика*. Применительно к химии изучением этих превращений при химических процессах занимается часть термодинамики, называемая *химической термодинамикой*.

[2] Подробнее о концентрациях см. разд. 7.2.2.



**6.1.1. *Внутренняя энергия.*** Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Так, горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты. Наоборот, такие реакции, как разложение карбоната кальция, образование оксида азота (II) из азота и кислорода, требуют для своего протекания непрерывного притока теплоты извне и тотчас же приостанавливаются, если нагревание прекращается. Ясно, что эти реакции протекают с поглощением теплоты.

Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ заставляет признать, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и частично освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах (например, при конденсации пара в жидкость или при кристаллизации жидкости), называется *внутренней энергией* вещества. Внутренняя энергия $U$ вещества (или системы) — это кинетическая и потенциальная энергия частиц, за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого. Кинетическая энергия — это сумма кинетических энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания (ядерными, электромагнитными, гравитационными и т. д.), действующими между частицами. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества ее компонентов, массы и параметров состояния системы.

Изменение внутренней энергии системы $\Delta U$ при том или ином процессе можно определять. Пусть к системе подводится теплота, в результате чего она переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, совершая при этом работу $W_{1-2}$. Значит, подведенная теплота израсходована на изменение внутренней энергии системы и работу против внешних сил:

$$\Delta Q_{1-2} = \Delta U_{1-2} + W_{1-2},$$

где $\Delta Q_{1-2}$ — количество теплоты; $\Delta U_{1-2}$ — изменение внутренней энергии; $W_{1-2}$ — работа против внешних сил.

Это уравнение выражает *закон сохранения энергии* (I начало термодинамики), согласно которому изменение внутренней энергии не зависит от способа проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы, т. е. является функцией состояния. Однако, какая часть энергии пойдет на совершение работы, а какая превратится в теплоту — зависит от способа проведения процесса: соотношение между работой и теплотой может быть различным.

Работой против внешних сил может быть работа механического линейного перемещения тела, работа поднятия тела в поле земного тяготения, работа расширения газа, работа поверхностного натяжения (см. разд. 10.2). Величина работы зависит от вида процесса и не является функцией состояния системы. В дальнейшем в качестве работы мы будем учитывать только работу газа против внешнего давления (расширения газа) как наиболее часто встречающуюся при протекании термодинамических процессов. Она рассчитывается по формуле

$$W_{1-2} = \int_1^2 p \cdot \mathrm{d}V\,.$$

При постоянном давлении ее значение определяется равенством $W_{1-2} = p \cdot (V_2 - V_1)$.

Теплота $Q$ не является функцией состояния, но в различных процессах она связана с функциями состояния.

При *изохорном* процессе объем системы остается постоянным. Такие процессы реализуются в герметично закрытых или запаянных сосудах, специальных герметичных реакторах — автоклавах. При этом $\delta W = p \cdot dV = 0$, в ходе процесса не производится работа расширения против внешнего давления, тогда

$$\delta Q_V = dU \quad \text{или} \quad \Delta Q_V = \Delta U,$$

где $\Delta Q_V$ — теплота, поглощенная системой в изохорном процессе (в условиях постоянного объема). Вся подводимая (или отводимая) теплота идет на изменение внутренней энергии системы.

Полученное уравнение дает возможность определять изменение внутренней энергии при различных процессах. Например, в случае нагревания вещества при постоянном объеме изменение внутренней энергии определяется по теплоемкости этого вещества:

$$dU = \delta Q_V = n_B C_V dT.$$

Здесь $C_V$ — молярная теплоемкость вещества при постоянном объеме; $n_B$ — количество вещества; $T$ — температура. Для почти идеальных газов, например, для водорода, кислорода, азота, гелия, неона в широком интервале температур $C_V$ мало зависит от $T$ и $\Delta U = n_B C_V (T_2 - T_1)$.

***В случае химической реакции, протекающей без изменения объема системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту этой реакции.***

Внутренняя энергия является функцией состояния системы и ее изменение может быть рассчитано по уравнению (6.1).

При *изотермическом* процессе температура системы остается постоянной, значит, изменения внутренней энергии не происходит $dU = 0$. Тогда вся подводимая теплота в изотермическом процессе $\delta Q_T$ идет на совершение работы расширения газа:

$$\delta Q_T = p \cdot dV.$$

При *адиабатном* процессе $\delta Q = 0$. Из математического выражения закона сохранения энергии тогда следует, что:

$$dU = -\delta W,$$

т. е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии системы. Полученное выражение позволяет рассчитывать изменение внутренней энергии системы.

**6.1.2. *Энтальпия.*** Однако чаще в химии приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении, т. е. изобарными процессами.

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения, получаем:

$$\Delta Q_p = \Delta U + W = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Если ввести обозначение:

$$H = U + pV,$$

то имеем

$$\Delta Q_p = H_2 - H_1.$$

Величина $H$ называется *энтальпией* системы. Итак, теплота в изобарном процессе расходуется на изменение энтальпии системы. Соответственно, теплота приобретается или теряется за счет увеличения или уменьшения энтальпии системы.

Последнее уравнение дает возможность определять изменение энтальпии при различных процессах. Такие расчеты аналогичны расчетам внутренней энергии с той разницей, что все измерения должны проводиться в условиях постоянного



давления. Так, при нагревании вещества изменение его энтальпии определяется по теплоемкости этого вещества при постоянном давлении:

$$dH = \delta Q_p = n_B C_p dT,$$

где $C_p$ — молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества, но включает энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, т. е. на работу расширения. Подобно внутренней энергии, энтальпия определяется состоянием системы и не зависит от того, каким путем это состояние достигнуто. В случае газов различие между $dU$ и $dH$ может быть значительным. В системах, не содержащих газов, изменения внутренней энергии и энтальпии, сопровождающие процесс, близки друг к другу. Это объясняется тем, что изменения объема $dV$ при процессах, претерпеваемых веществами в конденсированных (т. е. в твердом или в жидком) состояниях, обычно очень невелики, и величина $d(p \cdot V)$ мала в сравнении с $dH$.

**6.1.3. *Превращения энергии при химических реакциях. Термохимия.*** При химических превращениях освобождается часть содержащейся в веществах энергии. Измеряя количество теплоты, выделяющееся при реакции (так называемый *тепловой эффект* реакции), мы можем судить об изменении этого запаса.

При некоторых реакциях наблюдается выделение или поглощение лучистой энергии. Обычно в тех случаях, когда при реакции испускается свет, внутренняя энергия превращается в излучение не непосредственно, а через теплоту. Например, появление света при горении угля является следствием того, что за счет выделяющейся при реакции теплоты уголь раскаляется и начинает светиться. Но известны процессы, в ходе которых внутренняя энергия превращается в лучистую непосредственно. Эти процессы носят название холодного свечения или *люминесценции*. Большое значение имеют процессы взаимного превращения внутренней и электрической энергии. При реакциях, протекающих со взрывом, внутренняя энергия превращается в механическую — частью непосредственно, частью переходя сначала в теплоту.

Итак, при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ, с одной стороны, и тепловой, лучистой, электрической или механической энергии, с другой. Реакции, протекающие с выделением энергии, называют *экзотермическими*, а реакции, при которых энергия поглощается, — *эндотермическими*. Часто энтальпию системы называют *теплосодержанием*, поскольку она равна теплоте изобарного процесса. Поскольку в экзотермической реакции теплота выделяется, то это происходит за счет уменьшения теплосодержания системы. Значит, энтальпия системы в конечном состоянии становится меньшей энтальпии системы в исходном состоянии, тогда $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$. Аналогичные рассуждения показывают, что в эндотермической реакции $\Delta H > 0$.

Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое практическое значение. Иногда они даже важнее, чем происходящее при данной реакции образование новых веществ. В качестве примера достаточно вспомнить реакции горения топлива. Поэтому тепловые эффекты реакций уже давно тщательно изучаются. Раздел химии, посвященный количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название *термохимии*.

В зависимости от конкретного процесса различают и конкретные тепловые эффекты. ***Тепловым эффектом химического процесса называется изменение энтальпии, произошедшее при осуществлении этого процесса, отнесенное к***

*одному молю вещества или одному молю эквивалентов вещества.* Поэтому тепловые эффекты химических реакций указывают в виде изменения энтальпии системы. Тепловые эффекты химических реакций принято относить к одному молю *образующегося* вещества.

Первый закон термохимии утверждает, что

*если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется):*

$$\Delta H(\text{реакции образования}) = -\Delta H(\text{реакции разложения}).$$

Это положение вытекает из закона сохранения энергии; из него следует, что чем больше теплоты выделяется при образовании того или иного соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому вещества, при образовании которых выделяется большее количество теплоты, весьма прочны и трудно разлагаются.

Изменение энтальпии при образовании одного моля сложного вещества из простых называется *энтальпией (теплотой) образования* данного соединения. Например, выражение «энтальпия образования жидкой воды равна −285,8 кДж/моль» означает, что при образовании 18 г жидкой воды из 2 г водорода и 16 г кислорода выделяется 285,8 кДж теплоты. Обозначают изменение энтальпии в конкретном процессе с помощью подстрочного индекса. Для процесса образования для этой цели используется буква $f$ (от англ. *formation*): $\Delta_f H$.

Если элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, то при расчете теплоты образования этот элемент берется в виде того простого вещества, которое при данных условиях наиболее устойчиво. Энтальпии образования наиболее устойчивых при данных условиях простых веществ принимаются равными нулю. Энтальпии же образования менее устойчивых простых веществ равны энтальпиям их образования из устойчивых. Например, при обычных условиях наиболее устойчивой формой кислорода является молекулярный кислород $O_2$, энтальпия образования которого считается равной нулю. Энтальпия же образования озона $O_3$ равна +142 кДж/моль, поскольку при образовании из молекулярного кислорода одного моля озона поглощается 142 кДж.

Тепловые эффекты можно включать в уравнения реакций. Химические уравнения, в которых указано изменение энтальпии, называются *термохимическими уравнениями.* Изменение энтальпии (тепловой эффект) указывается обычно в правой части уравнения после запятой со знаком минус в случае экзотермической реакции и со знаком плюс в случае эндотермической реакции. Например, термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды имеет вид[3]:

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}, \qquad \Delta H = -571{,}6 \text{ кДж}$$

или

$$H_{2(г)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)}, \qquad \Delta_f H = -285{,}8 \text{ кДж}.$$

Термохимическое уравнение теряет смысл, если в нем отсутствуют стехиометрические коэффициенты и не указаны агрегатные состояния веществ. При изменении этих величин меняется и рассчитываемый тепловой эффект реакции.

Еще один пример: энтальпия образования оксида азота (II) положительна и равна +90,25 кДж/моль. Соответствующее термохимическое уравнение имеет

[3] В некоторых источниках в термохимическом уравнении реакции в качестве теплового эффекта указывают не изменения энтальпии, а количество выделившейся или поглотившейся теплоты $Q$. Выделяющаяся теплота записывается положительной, а поглощающаяся — отрицательной, т. е. противоположным по знаку изменения энтальпии значением.



вид:

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}, \qquad \Delta H = 180{,}5 \text{ кДж}$$

или

$${}^1\!/_2N_{2(г)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = NO_{(г)}, \qquad \Delta_f H = 90{,}25 \text{ кДж}.$$

Важнейшей характеристикой веществ, применяемых в качестве топлива, является их *энтальпия (теплота) сгорания.* Эту величину также принято относить к одному молю вещества. Таким образом, выражение «энтальпия сгорания ацетилена равна −1300 кДж/моль» эквивалентно термохимическому уравнению:

$$C_2H_{2(г)} + 2{}^1\!/_2O_{2(г)} = H_2O_{(г)} + 2CO_{2(г)}, \qquad \Delta H = -1300 \text{ кДж}.$$

Величина теплового эффекта зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величинам их тепловых эффектов последние обычно указывают для стандартного состояния (см. разд. 6.1.8)[4]. Для надежности получаемых результатов при расчетах в термохимических уравнениях всегда указываются агрегатные состояния веществ. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое — (ж), газообразное — (г). Так, энтальпия образования водяного пара равна $\Delta_f H^\circ(298)\ H_2O_{(г)} = -241{,}8$ кДж/моль; соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:

$$H_{2(г)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = H_2O_{(г)}, \qquad \Delta_f H^\circ(298) = -241{,}8 \text{ кДж}.$$

Ясно, что разность между энтальпиями образования водяного пара (−241,8 кДж/моль) и жидкой воды (−285,8 кДж/моль) представляет собой отнесенную к одному молю (18 г) энтальпию испарения воды при 25 °С.

**6.1.4. *Энергетические эффекты при фазовых переходах.*** Из повседневного опыта мы знаем, что для того, чтобы перевести вещество из твердого состояния в жидкое, а затем и в газообразное (например, лед ⟶ жидкая вода ⟶ водяной пар) к системе необходимо подвести теплоту. Вещества обладают наибольшим запасом внутренней энергии в газовой фазе[5] и наименьшим — в твердой.

Значит, переходы из одного агрегатного состояния в другое (фазовые переходы) должны сопровождаться тепловыми эффектами. На рис. 6.2 представлена схема таких переходов между различными агрегатными состояниями вещества.

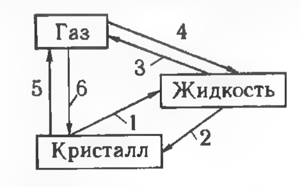



**Рис. 6.2. Схема фазовых переходов между тремя агрегатными состояниями вещества:** 1 — плавление; 2 — кристаллизация; 3 — испарение; 4 — конденсация (сжижение); 5 — сублимация; 6 — десублимация.

Процессы плавления (*melting*, тепловой эффект — $\Delta_m H$), испарения (*vaporization*, $\Delta_v H$) и сублимации (*sublimate*, $\Delta_s H$) являются эндотермическими (переходы 1, 3, 5 на рис. 6.2). Обратные процессы кристаллизации, конденсации, десублимации (переходы 2, 4, 6) являются экзотермическими. В соответствии с первым законом термохимии каждые два противоположно направленных фазовых перехода между двумя агрегатными состояниями имеют равные по абсолютной величине и противоположные по знаку тепловые эффекты. Поэтому

[4] Все тепловые эффекты, приводимые в данной книге, в том числе теплоты образования веществ, относятся к 25 °С.

[5] Плазменное состояние вещества (здесь не рассматривается) имеет еще бóльший запас внутренней энергии.

в справочной литературе обычно приводится тепловой эффект только одного из таких переходов, например, имеются значения энтальпий испарения, но отсутствуют энтальпии конденсации. Кроме того, из рис. 6.2 также следует, что тепловой эффект сублимации (изменение энтальпии системы при сублимации одного моля вещества) равен сумме тепловых эффектов плавления и испарения (тоже одного моля вещества). Последнее наблюдение отражает 2-й закон термохимии — закон Гесса.

**6.1.5. *Термохимические расчеты.*** Все термохимические расчеты основываются на законе Гесса (Г. И. Гесс, 1840 г), являющимся частным случаем закона сохранения энергии:

*тепловой эффект химического процесса зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.*

Рассмотрим пример, поясняющий закон Гесса. Раствор сульфата натрия можно приготовить из растворов серной кислоты и гидроксида натрия двумя способами:

1. Смешать раствор, содержащий два моля NaOH, с раствором, содержащим один моль $H_2SO_4$.

2. Смешать раствор, содержащий один моль NaOH, с раствором, содержащим один моль $H_2SO_4$, и к полученному раствору кислой соли ($NaHSO_4$) добавить раствор, содержащий еще один моль NaOH.

Запишем термохимические уравнения этих реакций.

Первый способ:

$$2NaOH_{(водн.)} + H_2SO_{4(водн.)} = Na_2SO_{4(водн.)} + 2H_2O_{(ж)}, \quad \Delta H_1 = -131{,}4 \text{ кДж}.$$

Второй способ:

$$NaOH_{(водн.)} + H_2SO_{4(водн.)} = NaHSO_{4(водн.)} + H_2O_{(ж)}, \quad \Delta H_2 = -61{,}7 \text{ кДж};$$

$$NaHSO_{4(водн.)} + NaOH_{(водн.)} = Na_2SO_{4(водн.)} + H_2O_{(ж)}, \quad \Delta H_3 = -69{,}7 \text{ кДж}.$$

Символ (водн.) означает, что вещество взято в виде водного раствора.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект в обоих случаях должен быть одним и тем же. Действительно, суммируя тепловые эффекты, отвечающие двум стадиям второго способа, получаем тот же суммарный тепловой эффект, который наблюдается при первом способе проведения процесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -61{,}7 + (-69{,}7) = -131{,}4 \text{ кДж}.$$

Таким образом, подобно обычным уравнениям химических реакций, термохимические уравнения можно суммировать.

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакции в тех случаях, когда их непосредственное измерение почему-либо неосуществимо. В качестве примера такого рода расчетов рассмотрим вычисление энтальпии образования оксида углерода (II) из графита и кислорода. Измерить тепловой эффект реакции

$$C_{(к)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = CO_{(г)}$$

очень трудно, потому что при сгорании графита в ограниченном количестве кислорода получается не оксид углерода (II), а его смесь с диоксидом углерода. Но энтальпию образования CO можно вычислить, зная его энтальпию сгорания (−283,0 кДж/моль) и энтальпию образования диоксида углерода (−393,5 кДж/моль).

Горение графита выражается термохимическим уравнением:

$$C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \qquad \Delta H = -393{,}5 \text{ кДж}.$$



Для вычисления энтальпии образования CO запишем эту реакцию в виде двух стадий

$$C_{(к)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = CO_{(г)}, \qquad \Delta H = x \text{ кДж};$$

$$CO_{(г)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \qquad \Delta H = -283{,}0 \text{ кДж}$$

и просуммируем термохимические уравнения, отвечающие этим стадиям. Получим суммарное уравнение:

$$C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \qquad \Delta H = x - 283{,}0 \text{ кДж}.$$

Согласно закону Гесса, тепловой эффект этой суммарной реакции равен тепловому эффекту реакции непосредственного сгорания графита, т. е. $x - 283{,}0 = -393{,}5$. Отсюда $x = -110{,}5$ кДж или

$$C_{(к)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = CO_{(г)}, \qquad \Delta H = -110{,}5 \text{ кДж}.$$

Рассмотрим еще один пример применения закона Гесса. Вычислим тепловой эффект реакции сгорания метана $CH_4$, зная энтальпии образования метана (−74,9 кДж/моль) и продуктов его сгорания — диоксида углерода (−393,5 кДж/моль) и воды (−285,8 кДж/моль). Для вычисления запишем реакцию горения метана сначала непосредственно, а затем разбив на стадии. Соответствующие термохимические уравнения будут иметь вид:

$$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}, \qquad \Delta H = x \text{ кДж};$$

$$CH_{4(г)} = C_{(к)} + 2H_{2(г)}, \qquad \Delta H = 74{,}9 \text{ кДж};$$

$$C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \qquad \Delta H = -393{,}5 \text{ кДж};$$

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}, \qquad \Delta H = -2 \cdot 285{,}8 \text{ кДж}.$$

Суммируя последние три термохимические уравнения, отвечающие проведению реакции по стадиям, получим уравнение горения метана:

$$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}, \qquad \Delta H = 74{,}9 - 393{,}5 - 571{,}6 \text{ кДж}.$$

Согласно закону Гесса, $74{,}9 - 393{,}5 - 571{,}6 = x$, откуда энтальпия сгорания метана $x = -890{,}2$ кДж/моль.

Рассмотренный пример иллюстрирует практически *важное следствие закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования получающихся веществ за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.* Оба суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением:

$$\Delta H = \sum \nu_j \cdot \Delta_f H_j - \sum \nu_i \cdot \Delta_f H_i,$$

где $j$ — продукты; $i$ — исходные вещества.

Данное следствие из закона Гесса подчеркивает то, что энтальпия является функцией состояния системы.

**6.1.6. *Факторы, определяющие направление протекания химических реакций.*** При определенных условиях каждая химическая реакция самопроизвольно протекает в определенном направлении. Так, при низких

температурах экзотермическая реакция образования парообразной воды

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}, \qquad \Delta H = -483{,}6 \text{ кДж}$$

практически нацело протекает в прямом направлении [6]. Но при высоких температурах эта реакция начинает идти в обратном направлении: водяной пар разлагается на водород и кислород. Во всех случаях в результате реакции может быть достигнуто состояние устойчивого химического равновесия, но само положение равновесия при разных условиях оказывается различным.

**Рис. 6.3. Шарик самопроизвольно скатывается из положения *а* в положение *б*.**

Возникает вопрос: в чем причина определенной направленности химических процессов, какие факторы обусловливают то или иное состояние? Известно, что в механических системах устойчивое равновесие соответствует минимуму потенциальной энергии системы. Так, шарик самопроизвольно скатывается из положения *а* на наклонной поверхности (рис. 6.3), причем его потенциальная энергия переходит сначала в кинетическую энергию движения шарика как целого, а затем в энергию теплового движения молекул. В положении *б* шарик находится в равновесии.

Естественно предположить, что и химические процессы должны самопроизвольно протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т. е. в направлении экзотермических реакций. Действительно, опыт показывает, что при обычных условиях самопроизвольно протекают преимущественно именно экзотермические реакции.

Однако попытка объяснить направленность химических процессов только стремлением к минимуму внутренней энергии приводит к противоречиям с фактами. Так, уже при обычных температурах самопроизвольно протекают эндотермические процессы растворения многих солей и некоторые эндотермические химические реакции. С повышением температуры все большее число реакций начинает самопроизвольно протекать в направлении эндотермического процесса; примерами таких реакций могут служить упомянутое выше разложение воды или протекающий при высоких температурах синтез оксида азота (II):

$$\tfrac{1}{2}N_{2(г)} + \tfrac{1}{2}O_{2(г)} = NO_{(г)}, \qquad \Delta H = 90{,}4 \text{ кДж}.$$

Более того, принцип стремления к минимуму внутренней энергии требует, чтобы все экзотермические реакции доходили до конца, т. е. исключает возможность обратимых реакций; однако такие реакции реально существуют.

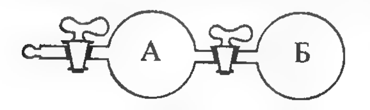



**Рис. 6.4. Сосуд, состоящий из двух частей:** в части А находится разреженный газ, в части Б — вакуум.

Химические системы состоят из громадного числа частиц. Поэтому здесь тенденция к достижению минимума внутренней энергии не является единственным фактором, определяющим их поведение. Для того чтобы составить представление о втором факторе, влияющем на направление реакций, рассмотрим какой-либо самопроизвольно протекающий процесс, не сопровождающийся тепловым эффектом. Примером такого процесса может служить расширение разреженного газа. Пусть в части А сосуда, разделенного на две части (рис. 6.4), находится разреженный газ.

В таком газе среднее расстояние между молекулами велико; при этом условии внутренняя энергия газа не зависит от степени его разрежения. Вторая половина

[6] В отсутствие катализатора скорость этой реакции при обычных условиях крайне мала, однако при наличии катализатора (например, платинированного асбеста) процесс образования воды протекает с большой скоростью.



сосуда (Б) газа не содержит. Если открыть кран, соединяющий обе части сосуда, то газ самопроизвольно распространится по всему сосуду. Внутренняя энергия газа при этом не изменится; тем не менее, самопроизвольно произойдет именно процесс расширения газа, а обратный процесс — самопроизвольное сжатие газа — не происходит.

Причины такой направленности процесса можно понять, если сначала рассмотреть систему, содержащую небольшое число молекул. Пусть в сосуде находятся всего две молекулы, которые обозначим 1 и 2. Равномерное распределение газа между обеими частями сосуда, соответствующее определенному *макросостоянию* газа, может осуществиться двумя *микросостояниями*:

| Номер микросостояния, № | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Часть сосуда А | 1 | 2 |
| Часть сосуда Б | 2 | 1 |

Макросостояние, при котором весь газ сосредоточен в одной из частей сосуда (например, в части А), осуществляется единственным микросостоянием:

| № | 1 |
|---|---|
| А | 1,2 |
| Б | — |

Очевидно, что то или иное *макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществиться*. В рассматриваемом случае (две молекулы) равномерное распределение газа по сосуду вдвое вероятнее, чем переход всего газа в часть сосуда А.

Пусть теперь в сосуде находится четыре молекулы, которые мы вновь пронумеруем. Переходу всего газа в часть сосуда А по-прежнему соответствует единственное микросостояние:

| № | 1 |
|---|---|
| А | 1, 2, 3, 4 |
| Б | — |

Между тем, равномерное распределение газа между обеими частями сосуда может теперь осуществляться шестью различными микросостояниями:

| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| А | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 2,3 | 2,4 | 3,4 |
| Б | 3,4 | 2,4 | 2,3 | 1,4 | 1,3 | 1,2 |

Теперь, следовательно, вероятность равномерного распределения молекул газа по всему объему сосуда оказывается заметно более высокой, чем вероятность их перехода в одну из его частей. Естественно, что равномерное распределение газа будет наблюдаться гораздо чаще, чем полное его сосредоточение в части сосуда.

Таким образом, с ростом числа молекул вероятность беспорядочного, равномерного распределения газа в сосуде очень быстро возрастает, а самопроизвольное сжатие газа становится все менее вероятным процессом. Если мы вспомним теперь, что макроскопические количества газа содержат огромное число молекул, то станет ясно, что в реальном опыте самопроизвольное сжатие газа представляет собой процесс практически невозможный, и что самопроизвольно будет протекать обратный процесс расширения газа, приводящий к равномерному, беспорядочному распределению его молекул по всему объему сосуда.

Рассмотренное нами явление расширения газа представляет собой пример проявления *принципа направленности процессов к наиболее вероятному* состоянию, т. е. к состоянию, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц. *Направление самопроизвольного протекания химических реакций и определяется совокупным действием двух факторов: тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией и тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния.*

Например, в системах соль—вода минимум внутренней энергии в большинстве случаев соответствует кристаллическому состоянию соли. Однако наиболее вероятное состояние системы достигается при беспорядочном распределении соли в жидкой воде. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается равновесие, соответствующее определенной концентрации насыщенного раствора соли.

При химических реакциях в силу принципа направленности процессов к минимуму энергии атомы соединяются в такие молекулы, при образовании которых выделяется наибольшее количество энергии. В силу же принципа направленности процессов к наиболее вероятному состоянию протекают такие реакции, в ходе которых возрастает число частиц (например, реакции разложения молекул на атомы).

Так, в случае реакции

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}, \qquad \Delta H = -92{,}4 \text{ кДж}$$

минимальной энергии (энтальпии) системы соответствует аммиак, образующийся при протекании реакции до конца вправо. Однако наиболее вероятному состоянию системы отвечает азото-водородная смесь, образующаяся при полном разложении аммиака, ибо при этом в 2 раза возрастает число молекул газов. Вследствие действия обоих факторов в системе устанавливается равновесие, отвечающее определенному при данной температуре соотношению концентраций всех веществ. В случае реакции

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}, \qquad \Delta H = 180{,}8 \text{ кДж}$$

минимальной внутренней энергии отвечает азото-кислородная смесь, образующаяся при полном разложении оксида азота. Поскольку в ходе этой реакции число частиц не изменяется, то протекание реакции до конца как в прямом, так и в обратном направлении не увеличивает вероятности состояния системы. Не изменяется при этом и число возможных состояний атомов: в исходных веществах каждый атом и азота, и кислорода связан с атомом того же элемента (молекулы $N_2$ и $O_2$), а в продукте реакции каждый атом связан с атомом другого элемента (молекула NO). Иначе обстоит дело при частичном протекании процесса в прямом или в обратном направлении. В результате частичного прохождения реакции, т. е. при сосуществовании исходных веществ и продуктов реакции, атомы азота и кислорода находятся в двух состояниях: часть их связана в молекулы $N_2$ и $O_2$, а часть — в молекулы NO. Таким образом, число возможных микросостояний рассматриваемой системы, а следовательно, и вероятность соответствующего ее макросостояния возрастают при частичном протекании реакции. Итак, тенденция к уменьшению внутренней энергии способствует протеканию данной реакции до конца в обратном направлении, а тенденция к увеличению вероятности состояния вызывает ее частичное протекание в прямом направлении. Вследствие одновременного действия обоих факторов часть азото-кислородной смеси при нагревании превращается в NO и устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктом реакции.



Тенденция к переходу в состояние с наименьшей энергией проявляется при разных температурах в одинаковой степени. Тенденция же к достижению наиболее вероятного состояния проявляется тем сильнее, чем выше температура. Поэтому при низких температурах в большинстве случаев практически сказывается только влияние первой из этих тенденций, в результате чего самопроизвольно протекают экзотермические процессы. По мере возрастания температуры равновесие в химических системах все больше и больше сдвигается в сторону реакций разложения или увеличения числа состояний атомов. При этом каждой температуре отвечает состояние равновесия, характеризующееся определенным соотношением концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции.

Оба рассмотренных фактора, а также результат их совместного действия количественно выражаются с помощью термодинамических функций состояния.

**6.1.7.** ***Энтропия и энергия Гиббса.*** Как уже говорилось, макросостояние системы тем более вероятно, чем бо́льшим числом микросостояний оно может осуществиться. Обычно число микросостояний, отвечающих тому или иному макросостоянию системы, очень велико. Это связано с тем, что в макроскопических количествах вещества число частиц колоссально велико, а их положения и скорости при обычных температурах чрезвычайно разнообразны.

Характеризовать в этом смысле состояние системы оказалось удобнее не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется *энтропией*. Энтропия ($S$) одного моля вещества связана с числом ($\omega$) равновероятных микроскопических состояний (называется термодинамической вероятностью данного состояния), которыми можно реализовать данное макроскопическое состояние системы, уравнением

$$S = R \cdot \ln \omega,$$

где $R$ — газовая постоянная.

Наименьшую энтропию имеют идеально правильно построенные кристаллы при абсолютном нуле. Энтропия кристалла, в структуре которого имеются какие-либо неправильности, уже при абсолютном нуле несколько больше, так как нарушения идеальности могут реализоваться не единственным способом. С повышением температуры энтропия всегда возрастает, так как возрастает интенсивность движения частиц, а следовательно, растет число способов их расположения. Возрастает она также при превращении вещества из кристаллического состояния в жидкое и, в особенности, при переходе из жидкого состояния в газообразное. Изменяется энтропия и при протекании химических процессов. Эти изменения обычно особенно велики в случае реакций, приводящих к изменению числа молекул газов: увеличение числа газовых молекул приводит к возрастанию энтропии, уменьшение — к ее понижению.

Подобно внутренней энергии и энтальпии, энтропия зависит только от состояния системы и также является функцией состояния. Но, в отличие от этих двух функций, связь изменения энтропии с теплотой зависит от способа проведения процесса — от его скорости.

Как уже говорилось, в ходе того или иного процесса соотношение между теплотой и производимой работой может быть различным. Только разность этих величин, равная изменению внутренней энергии системы, не зависит от способа осуществления процесса. При быстром его проведении работа бывает малой, а при медленном она возрастает. При бесконечно медленном осуществлении процесса — при проведении его бесконечно малыми шагами от одного состояния равновесия к следующему, бесконечно близкому к предыдущему, — работа

принимает максимально возможное значение. Такое проведение процесса называется *термодинамически обратимым*, или просто обратимым[7].

В ряде случаев к обратимому проведению процесса можно приблизиться в экспериментальных условиях с высокой точностью. В лаборатории можно практически обратимо проводить окислительно-восстановительные реакции в гальванических элементах, плавление твердого тела, испарение жидкости.

В термодинамике показано, что при обратимом процессе изменение энтропии связано с теплотой выражением:

$$\mathrm{d}S = \delta Q/T.$$

При *адиабатном* процессе $\delta Q = 0$, поэтому и $\mathrm{d}S = 0$.

Если же процесс проводится обратимо и в *изобарных* условиях, то, как показано выше, $\delta Q = \mathrm{d}H$. В этом случае изменение энтропии связано с изменением энтальпии уравнением $\mathrm{d}S = \mathrm{d}H/T$.

Если процесс не только обратимый и изобарный, но еще и изотермический,

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}H}{T} = \Delta H/T.$$

С помощью этого уравнения можно определить, например, изменение энтропии при плавлении и кипении веществ, либо, наоборот, зная изменение энтальпии и энтропии в процессе, рассчитать температуру плавления или кипения.

Последнее уравнение показывает, что при поглощении некоторого количества теплоты энтропия системы возрастает тем сильнее, чем ниже температура, при которой поглощается теплота. Поэтому относительное возрастание скорости движения частиц и увеличение степени их неупорядоченности при более низкой температуре будет также больше, чем при более высокой.

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; выражают ее обычно в Дж/К, в химии используют энтропию, нормированную на количество вещества Дж/(К·моль).

Как показывается в термодинамике, можно ввести такие функции, которые отражают влияние на направление протекания процесса как тенденции к уменьшению внутренней энергии, так и тенденции к достижению наиболее вероятного состояния системы. Знак изменения подобной функции при той или иной реакции может служить критерием возможности самопроизвольного протекания реакции. Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является *энергия Гиббса G*.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой соотношением:

$$G = H - TS.$$

Если реакция осуществляется при постоянных давлении и температуре (такой процесс называется изобарно-изотермическим), то изменение энергии Гиббса при реакции будет равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{6.2}$$

Можно показать, что *в условиях постоянства температуры и давления реакции протекают самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса*. Действительно, в уравнении (6.2) имеется два члена. Первый ($\Delta H$) принимает отрицательные значения, если система стремится к минимуму энергии, второй ($-T\Delta S$) также принимает отрицательное значение, если система стремится к

[7] Термодинамическую обратимость как способ проведения процесса не следует путать с химической обратимостью — способностью реакции протекать и в прямом, и в обратном направлении.



беспорядку. Но это и есть две тенденции протекания процессов. Значит, и отрицательное изменение энергии Гиббса (см. уравнение (6.2)) будет условием протекания процесса в заданном направлении.

Для грубой оценки того, в каком направлении может протекать та или иная реакция при низких и при высоких температурах, можно воспользоваться приближенными уравнениями для изменения энергии Гиббса. При низких температурах множитель $T$ мал и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ тоже мало. В этом случае для реакций, имеющих значительный тепловой эффект, $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$. Тогда в выражении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

вторым членом можно пренебречь. При этом получим

$$\Delta G \approx \Delta H.$$

При достаточно высоких температурах (множитель $T$ велик) имеем обратное соотношение:

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|.$$

Пренебрегая теперь первым членом в выражении энергии Гиббса, получим

$$\Delta G \approx -T\Delta S.$$

Эти приближенные равенства показывают, что при низких температурах критерием направления самопроизвольного протекания реакции в первом приближении может служить знак теплового эффекта реакции, а при высоких — знак изменения энтропии. Это означает, что при низких температурах самопроизвольно протекать могут экзотермические реакции, а при высоких — реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии.

К сказанному необходимо добавить, что отрицательное значение $\Delta G$ той или иной реакции указывает именно только на *возможность* ее протекания. В действительности реакция может при этом и не наблюдаться. Дело в том, что скорость ее может быть малой; тогда, несмотря на соблюдение условия $\Delta G < 0$, реакция практически не будет протекать. В этих случаях для увеличения скорости реакции необходимо подобрать катализатор. Такое положение особенно часто наблюдается при низких температурах.

**6.1.8.** ***Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчеты.*** Величина изменения энергии Гиббса при реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ. Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения $\Delta G$ при стандартных условиях. *Стандартные условия*: чистое состояние для индивидуальных веществ; концентрация, равная 1 моль в 1000 г растворителя, для растворов; давление, равное 101 325 Па; температура, равная 298,15 К, в сокращенной записи — 298 К. Состояние вещества, находящегося в стандартных условиях, называется *стандартным состоянием*.

Термодинамические функции состояния ($U$, $H$, $S$, $G$), характеризующие вещество в его стандартном состоянии, называются *стандартными*. Изменения термодинамических функций состояния при реакции, в ходе которой исходные вещества в стандартном состоянии превращаются в продукты реакции, также находящиеся в стандартном состоянии, называются стандартными изменениями соответствующих величин. Стандартные величины и их изменения принято обозначать с помощью знака «°». Например, стандартная энтропия обозначается символом $S°$, стандартное изменение энтальпии — $\Delta H°$, стандартное изменение энергии Гиббса — $\Delta G°$.

При вычислении стандартных изменений энтальпии и энергии Гиббса реакций обычно используют стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования веществ. Эти величины представляют собой $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ реакций образования данного вещества из простых при стандартных условиях. При этом, если элемент образует несколько простых веществ, то берется наиболее устойчивое из них (при данных условиях). Энтальпия образования и энергия Гиббса образования наиболее устойчивых простых веществ принимаются равными нулю.

Согласно закону Гесса, стандартное изменение энтальпии реакции (сокращенно: стандартная энтальпия реакции) равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ. Аналогично стандартное изменение энергии Гиббса реакции (сокращенно: стандартная энергия Гиббса реакции) равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ. При этом все суммирования производятся с учетом числа молей участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением.

*Таблица 6.1. Стандартная энтальпия образования и стандартная энергия Гиббса образования некоторых веществ при* 298 K (25 °C)[8)]

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$ (298), кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$ (298), кДж/моль | Вещество | $\Delta_f H^\circ$ (298), кДж/моль | $\Delta_f G^\circ$ (298), кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_{3(корунд)}$ | −1676 | −1582 | $HBr_{(г)}$ | −34,1 | −51,2 |
| $CH_{4(г)}$ | −74,9 | −50,8 | $HI_{(г)}$ | +26,6 | +1,8 |
| $C_2H_{2(г)}$ | +226,8 | +208,4 | $H_2O_{(г)}$ | −241,8 | −228,6 |
| $C_2H_{4(г)}$ | +52,3 | +68,2 | $H_2O_{(ж)}$ | −285,8 | −237,2 |
| $CO_{(г)}$ | −110,5 | −137,1 | $H_2S_{(г)}$ | −20,9 | −33,6 |
| $CO_{2(г)}$ | −393,5 | −394,4 | $MgO_{(к)}$ | −601,8 | −569,6 |
| $CaO_{(к)}$ | −635,5 | −604,2 | $NH_{3(г)}$ | −46,2 | −16,7 |
| $ClO_{2(г)}$ | +105 | +122,3 | $NH_4Cl_{(к)}$ | −314,2 | −203,2 |
| $Cl_2O_{(г)}$ | +75,7 | +93,4 | $NO_{(г)}$ | +90,2 | +86,6 |
| $Cl_2O_{7(г)}$ | +286,6 | +399,1 | $NO_{2(г)}$ | +33 | +51,5 |
| $Cr_2O_{3(к)}$ | −1141 | −1059 | $N_2O_{(г)}$ | +82,0 | +104,1 |
| $CuO_{(к)}$ | −162,0 | −129,4 | $OF_{2(г)}$ | +25,1 | +42,5 |
| $FeO_{(к)}$ | −264,8 | −244,3 | $SO_{2(г)}$ | −296,9 | −300,2 |
| $Fe_2O_{3(к)}$ | −822,2 | −740,3 | $SO_{3(г)}$ | −395,8 | −371,2 |
| $HF_{(г)}$ | −270,7 | −272,8 | $SiO_{2(\alpha\text{-кварц})}$ | −910,9 | −856,7 |
| $HCl_{(г)}$ | −91,8 | −94,8 | | | |

В табл. 6.1 приведены значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования некоторых веществ при 25 °C (298 K). Более полные данные этого рода можно найти в справочной литературе, список которой приведен в конце книги.

**Пример 1.** Вычислить тепловой эффект химической реакции [$\Delta H^\circ(298)$] при 298 K и постоянном давлении и $\Delta G^\circ(298)$ реакции:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe.$$

Находим в табл. 6.1 $\Delta_f H^\circ(298)$ $Fe_2O_{3(к)}$ (−822,2 кДж/моль) и $Al_2O_{3(к)}$ (−1676 кДж/моль) при 298 K и производим алгебраическое суммирование, в соответствии со следствием из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ(298) = 1 \cdot (-1676) - 1 \cdot (-822{,}2) = -853{,}8 \text{ кДж}.$$

Термохимическое уравнение реакции запишется следующим образом;

$$Fe_2O_{3(к)} + 2Al_{(к)} = Al_2O_{3(к)} + 2Fe_{(к)}, \qquad \Delta H^\circ(298) = -853{,}8 \text{ кДж}.$$

8) Сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое.



При низких температурах знак изменения энтальпии реакции может служить для ориентировочного определения возможного направления реакции. Полученное для рассматриваемой реакции отрицательное значение $\Delta H^\circ(298)$ указывает на возможность ее самопроизвольного протекания при достаточно низких температурах; при этом большое абсолютное значение $\Delta H^\circ(298)$ позволяет с достаточной вероятностью предполагать, что в условиях, не очень сильно отличающихся от стандартных, эта реакция тоже может протекать в прямом направлении.

Вычисляем $\Delta G^\circ(298)$ реакции: находим в табл. 6.1 $\Delta_f G^\circ(298)$ $Fe_2O_{3(к)}$ (−740,3 кДж/моль) и $Al_2O_{3(к)}$ (−1582 кДж/моль) при 298 K и производим суммирование:

$$\Delta G^\circ(298) = 1 \cdot (-1582) - 1 \cdot (-740{,}3) = -831{,}7 \text{ кДж}.$$

Полученное отрицательное значение $\Delta G^\circ(298)$ подтверждает вывод, сделанный на основе оценки $\Delta H^\circ(298)$ реакции. Близость найденных значений $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta G^\circ(298)$ связана, в частности, с тем, что при протекании рассматриваемой реакции не меняется число молекул газов (в нашем примере ни исходные вещества, ни продукты реакции не являются газами). При изменении же числа молекул газов может существенно изменяться энтропия системы (переход в газообразное состояние сопровождается сильным возрастанием молекулярного беспорядка!), вследствие чего значения $\Delta H^\circ$ и $\Delta G^\circ$ могут не только заметно различаться по величине, но даже иметь разные знаки (см. пример 2). Поэтому в подобных случаях знак $\Delta H^\circ(298)$ не может служить определенным критерием направления самопроизвольного протекания реакции. Большое абсолютное значение $\Delta G^\circ(298)$, найденное для рассматриваемой реакции, позволяет с достаточной вероятностью говорить о возможности протекания этой реакции в прямом направлении не только при стандартной температуре (25 °C), но и при других температурах. В случае малых абсолютных значений $\Delta G^\circ(298)$, а также для реакций, протекающих с изменением числа молекул газов, такого заключения делать нельзя; в подобных случаях нужно знать зависимость $\Delta G^\circ$ от температуры.

**Пример 2.** Вычислить $\Delta H^\circ(298)$ (тепловой эффект) при 298 K и постоянном давлении и $\Delta G^\circ(298)$ реакции:

$$CuO + C = Cu + CO.$$

Находим в табл. 6.1 $\Delta_f H^\circ(298)$ $CuO_{(к)}$ (−162,0 кДж/моль) и $CO_{(г)}$ (−110,5 кДж/моль) при 298 K и производим алгебраическое суммирование:

$$\Delta H^\circ(298) = -110{,}5 - (-162{,}0) = 51{,}5 \text{ кДж}.$$

Таким образом,

$$CuO_{(к)} + C_{(к)} = Cu_{(к)} + CO_{(г)}, \qquad \Delta H^\circ(298) = 51{,}5 \text{ кДж}.$$

Полученное значение $\Delta H^\circ(298)$ положительно, но мало по абсолютной величине. Поэтому оно не может служить критерием направления протекания реакции даже при невысоких температурах, тем более, что в рассматриваемом случае в результате реакции изменяется число молекул газов.

Вычисляем $\Delta G^\circ(298)$ реакции: находим в табл. 6.1 $\Delta_f G^\circ(298)$ $CuO_{(к)}$ (−129,4 кДж/моль) и $CO_{(г)}$ (−137,1 кДж/моль) при 298 K и производим суммирование:

$$\Delta G^\circ(298) = -137{,}1 - (-129{,}4) = -7{,}7 \text{ кДж}.$$

Полученное значение $\Delta G^\circ(298)$ тоже мало по абсолютной величине, но отрицательно. Оно указывает на возможность протекания реакции в прямом направлении при стандартных условиях, но не дает оснований для выводов о ее направлении при условиях, отличающихся от стандартных.

В данном примере разные знаки $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta G^\circ(298)$ объясняются возрастанием в ходе реакции числа молекул газов и связанным с этим увеличением энтропии. Именно поэтому оказывается возможным самопроизвольное протекание эндотермической реакции восстановления меди.

Из значений энергии Гиббса образования следует еще один практически важный вывод. Отрицательное значение изменения энергии Гиббса образования говорит о термодинамической вероятности получения данного сложного вещества из простых. Одновременно оно говорит о том, что обратный процесс — разложения сложного вещества на простые — невероятен. Значит вещества, для которых $\Delta G^\circ < 0$, — термодинамически стабильные при данных условиях. Вещества, имеющие положительное значение $\Delta G^\circ$, — нестабильные и будут разлагаться. Из данных табл. 6.1 видно, что оксиды азота и хлора являются термодинамически нестабильными, а приведенные оксиды металлов — стабильные вещества.

В состоянии равновесия, когда ни один процесс не преобладает, изменение энергии Гиббса равно нулю.

Часто возникает необходимость рассчитать тепловой эффект химической реакции или изменение энергии Гиббса при температуре, отличающейся от 298 К. Строгие расчеты при этом требуют знания температурной зависимости энтальпии и энтропии, которые приводятся в специальной литературе. Однако во многих задачах можно воспользоваться достаточно точными результатами, пренебрегая температурной зависимостью энтальпии и энтропии. Если в исследуемом температурном интервале не происходит фазового перехода и значение $\Delta H^\circ(298)$ велико (достигает ста и более кДж), то изменение $\Delta H$ оказывается меньше погрешности, вносимой при использовании ее эмпирической температурной зависимости. Особенно допустимо приближение $\Delta H(T) = \Delta H^\circ(298) =\text{const}$ для реакций между твердыми телами, для реакций образования несложных молекул. Так, для ряда широко известных газов, таких, как $CO$, $CO_2$, $HCl$, $NH_3$, $NO_2$ и др., среднее расхождение между значениями $\Delta H^\circ(298)$ и $\Delta H^\circ(1000)$ не превышает 1,5 кДж/моль. Аналогичное приближение постоянства часто применяется и для энтропии. Поэтому при расчете изменения энергии Гиббса с температурой пользуются выражением:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) - T\Delta S^\circ(298).$$

## 6.2. Элементы учения о скорости химической реакции и химическом равновесии

Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий и большего времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например, при повышенных температурах, протекать быстро, а в других, — например, при охлаждении, — медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта. При практическом использовании химических реакций весьма важно не только знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях, но и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется *химической кинетикой*.



Поэтому одной из актуальных задач химии является установление связи между молекулярным, атомным и электронным строением вещества, с одной стороны, и его реакционной способностью, с другой. *Реакционная способность — способность молекул вещества участвовать в конкретных типах химических реакций с определенной скоростью.*

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается во всем объеме раствора:

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow .$$

Процесс химического превращения исходных веществ в продукты реакпии, протекающий в гомогенной системе (пределах одной фазы), называется *гомогенной химической реакцией*.

Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз. Например, растворение металла в кислоте

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества. Такая реакция называется *гетерогенной химической реакцией*.

Если реакция протекает в результате непосредственного превращения молекул *исходных* веществ в молекулы *продуктов реакции*, то такая реакция называется *элементарной* или *простой*.

Большинство химических реакций включают несколько элементарных реакций (стадий). Такие реакции называют *сложными*. Сложные реакции, в свою очередь, бывают последовательными, параллельными и последовательно-параллельными. Реакции называются *последовательными*, если продукт одной из элементарных реакций является исходным веществом в другой и, таким образом, расходуется. Реакции называются *параллельными*, если в каждой из элементарных реакций участвует одно и то же исходное вещество. Часто в сложных реакциях одновременно протекают последовательные и параллельные реакции, такие реакции называют *последовательно-параллельными*. Наглядно соотношение между элементарной и различными сложными реакциями условно показано на рис. 6.5, где исходные вещества и продукты реакции соответствуют началу и концу стрелки, показывающей направление протекания реакции.

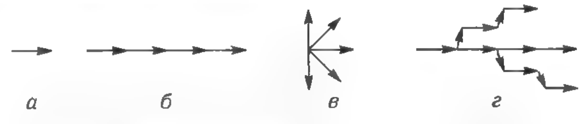



**Рис. 6.5. Элементарная (*а*) и сложные (*б, в, г*) реакции:** *б* — последовательная, *в* — параллельная, *г* — последовательно-параллельная.

В сложных химических реакциях скорость образования *конечных* продуктов реакции часто зависит от скорости лишь одной, наиболее медленно протекающей элементарной реакции. Такая реакция называется *лимитирующей*.

Совокупность элементарных реакций, из которых складывается сложная химическая реакция, носит название *механизма химической реакции*. При изучении элементарных реакций под механизмом реакции также понимают вид и характер взаимодействия молекул и ионов, их взаимную ориентацию и энергию, тип переходного состояния (см. разд. 6.2.2).

В связи с тем, что в основе всех протекающих реакций лежат элементарные реакции, рассмотрим данные реакции подробнее, называя их в последующем изложении просто реакциями.

**6.2.1. *Скорость химической реакции.*** *Скорость химической реакции — число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени, в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций) раздела фаз. Элементарный акт* реакции состоит в таком соударении и дальнейшем взаимодействии молекул, таком перераспределении электронной плотности, образовании новых и разрыве старых химических связей, когда образуются новые по составу и строению вещества.

Скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

*Мерой скорости* химической реакции называется количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося при реакции за единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции) [9]. Мерой скорости химической реакции могут быть и другие величины, например, изменение объема выделяющегося газа, вязкости раствора, его оптической плотности и др. Но все эти способы выражения скорости реакции в конечном итоге сводятся к изменению количества вещества.

Определения меры скорости химической реакции можно записать в математической форме. Введем обозначения: $v$ — скорость реакции в гомогенной системе; $v_{\text{гетерог}}$ — скорость реакции в гетерогенной системе; $n_{\text{B}}$ — число молей какого-либо из получающихся при реакции веществ; $V$ — объем системы; $\tau$ — время; $S$ — площадь поверхности фазы, на которой протекает реакция. Тогда в пределе:

$$v = dn_{\text{B}}/(V d\tau); \qquad v_{\text{гетерог}} = dn_{\text{B}}/(S d\tau).$$

Первое из этих уравнений можно упростить. Отношение количества вещества ($n_{\text{B}}$) к объему ($V$) системы представляет собой молярную концентрацию ($c_{\text{B}}$) данного вещества: $n_{\text{B}}/V = c_{\text{B}}$, откуда $dn_{\text{B}}/V = dc_{\text{B}}$ и окончательно:

$$v = dc_{\text{B}}/d\tau.$$

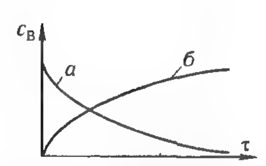



**Рис. 6.6. Изменение концентрации исходного вещества (*а*) и продукта реакции (*б*) со временем.**

Последнее уравнение является математическим выражением другого определения меры скорости реакции в гомогенной системе: *мерой скорости реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции, происходящее за единицу времени.*

На практике для выбранной реакции измеряют концентрации одного или нескольких веществ в определенные промежутки времени. Концентрации исходных веществ со временем уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются (рис. 6.6). Скорость же реакции всегда считается положительной величиной. Поэтому, если скорость реакции измеряют по изменению убывающей концентрации одного из исходных веществ (рис. 6.6 *а*),

$$v = -dc_{\text{B}}(\textit{исходное вещество})/d\tau.$$

[9] Площадь поверхности твердого тела не всегда легко измерить. Поэтому иногда скорость гетерогенной реакции относят не к единице площади поверхности, а к единице массы или объема твердой фазы.



При измерении скорости реакции с помощью увеличивающейся концентрации одного из продуктов реакции (рис. 6.6 *б*):

$$v = dc_{\text{B}}(\textit{продукт реакции})/d\tau.$$

По физическому смыслу первая производная от концентрации по времени $dc_{\text{B}}/d\tau$ является тангенсом угла наклона касательной, проведенной к кривой $c_{\text{B}} = f(\tau)$ в точке с текущими значениями координат $c_{\text{B}}$ и $\tau$. Проводя такие касательные в точках, например, кривой *б*, отвечающих различным моментам времени от начала химической реакции, и измеряя тангенс наклона касательных, получаем, что скорость химической реакции $v = \operatorname{tg}\alpha$ со временем уменьшается (рис. 6.7).

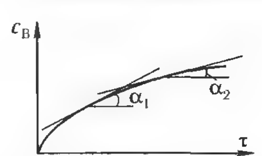



**Рис. 6.7. Графическое определение скорости реакции:** $\operatorname{tg}\alpha_1 > \operatorname{tg}\alpha_2$, $v_1 > v_2$.

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция, скорости диффузии реагентов в конденсированной фазе и других факторов.

**6.2.2. *Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.*** Влияние природы реагирующих частиц определяется их атомным составом, пространственным строением и молекулярными свойствами. Скорость химической реакции определяется скоростью разрыва одних и образования других химических связей. Эти превращения происходят в элементарном акте реакции. Мы знаем, что изменение длины химической связи, валентных углов и других геометрических параметров молекулы сопровождается изменением ее потенциальной энергии. Поэтому и взаимодействие частиц в элементарном акте реакции также должно характеризоваться изменением потенциальной энергии всей системы. Поскольку реагирующие молекулы обычно содержат много атомов, то элементарный акт химической реакции характеризуется *многомерной поверхностью потенциальной энергии.* На этой поверхности потенциальной энергии отражается влияние изменения каждого геометрического параметра одной молекулы на энергии ее взаимодействия с другой молекулой и наоборот.

Однако взаимодействие обычно происходит в одном конкретном месте молекулы — ее *реакционном* центре. Поэтому можно проследить изменение потенциальной энергии реагирующей системы, рассматривая ограниченное число параметров, связанных только с реакционным центром. Это могут быть, например, длины двух связей: образующейся и разрывающейся, валентный угол между ними. Тогда вместо поверхности потенциальной энергии можно рассмотреть изменение потенциальной энергии реагирующей системы относительно этого ограниченного набора ее координат, называемого *координатой реакции.*

Природа реагирующих веществ сказывается на их реакционной способности через природу реакционных центров многоатомных молекул. Поэтому необходимо выяснить, как и почему изменяется потенциальная энергия взаимодействия реакционных центров вдоль координаты реакции.

По числу взаимодействующих в элементарном акте молекул определяют *молекулярность* реакции и различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т. д. *Мономолекулярная* реакция — реакция, связанная с распадом молекулы на меньшие ее части. *Бимолекулярная* реакция — реакция, определяемая взаимодействием в элементарном акте двух молекул. Реакции, требующие одновременного столкновения трех (тримолекулярные) и более молекул, маловероятны и встречаются очень редко. Поэтому рассмотрим изменение потенциальной

энергии реагирующих частиц в наиболее распространенной — бимолекулярной реакции (рис. 6.8).

Для того чтобы произошла реакция, необходимо сначала преодолеть отталкивание электронных оболочек молекул, разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным — не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества.

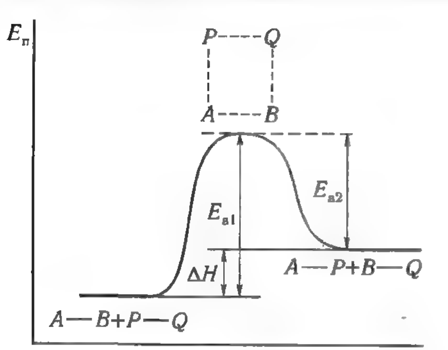



**Рис. 6.8. Изменение потенциальной энергии между реакционными центрами в бимолекулярной реакции:** *AB* и *PQ* — исходные вещества; *AP* и *BQ* — продукты реакции; *APQB* — переходное состояние; $E_{a1}$ — энергия активации прямой реакции; $E_{a2}$ — энергия активации обратной реакции; $\Delta H$ — тепловой эффект реакции.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется *энергией активации* данной реакции (рис. 6.8). Энергию активации ($E_a$) выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами.*

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для некоторых реакций энергия активации мала, для других, наоборот, велика.

Если энергия активации очень мала (меньше 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции. Скорость такой реакции велика. Примером реакций, энергия активации которых ничтожно мала, могут служить ионные реакции в растворах, сводящиеся обычно к взаимодействию разноименно заряженных ионов; опыт показывает, что такие реакции протекают практически мгновенно.

Напротив, если энергия активации реакции очень велика (больше 120 кДж/моль), то это означает, что лишь очень малая часть столкновений взаимодействующих частиц приводит к протеканию химической реакции. Скорость подобной реакции очень мала. Примером реакции, имеющей высокую энергию активации, является реакция синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Эта реакция при обычных температурах протекает столь медленно, что заметить ее протекание практически невозможно.

Вещество может быть термодинамически нестабильным, что определяется его значением энергии Гиббса образования (разд. 6.1.8), но тем не менее существовать продолжительное время. Это связано с тем, что энергия активации процесса распада вещества достаточно велика, поэтому скорость реакции весьма мала. Такие вещества называются *кинетически стабильными.* С увеличением температуры кинетическая стабильность вещества уменьшается. В общем случае, когда нет сведений о термодинамической стабильности вещества, но известно, что оно существует достаточно продолжительное время, называя вещество стабильным, подразумевают его кинетическую стабильность.

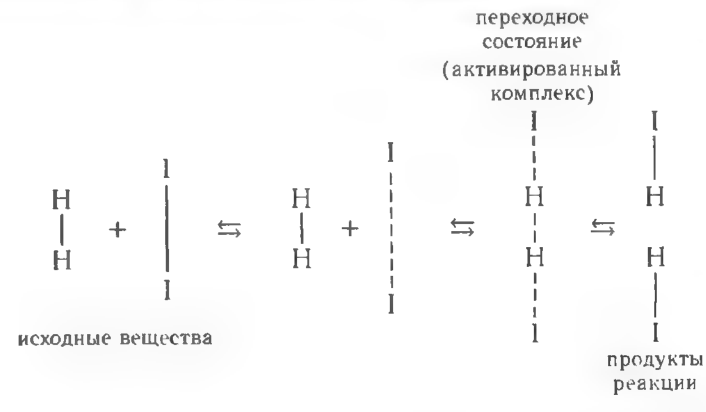


Наконец, если энергия активации реакции не очень мала и не очень велика (40—120 кДж/моль), то такая реакция будет протекать не очень быстро и не очень медленно. Скорость такой реакции можно измерить. Примером реакции, протекающей с измеримой скоростью, может служить приведенная выше реакция разрушения тиосульфата натрия серной кислотой (см. разд. 6.2).

Реакции, требующие для своего протекания заметной энергии активации, начинаются с разрыва или с ослабления связей между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется *активированным комплексом или переходным состоянием.* Именно для его образования и необходима энергия активации (см. рис. 6.8). Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием исходных веществ или продуктов реакции; при этом энергия выделяется.

Переходное состояние возникает в ходе как прямой, так и обратной реакции (см. на рис. 6.8 условную группировку атомов ABPQ в верхней части рисунка). Энергетически оно отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных — на энергию активации обратной реакции. Эти соотношения показаны на рис. 6.8; видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции.

В простейшем случае активированный комплекс представляет собой конфигурацию атомов, в которой ослаблены старые связи и образуются новые. Примером может служить схема реакции синтеза йодоводорода:




В этой реакции сначала разрывается химическая связь в молекуле $I_2$ — на это требуется энергия активации 150 кДж/моль, затем образуется переходное состояние еще более высокой энергии (на 18 кДж/моль). В этом переходном состоянии связь между атомами водорода ослаблена и зарождаются новые связи — между атомами водорода и йода. Поскольку реакционные центры от двух молекул входят в переходное состояние, то реакция является бимолекулярной. Другой механизм данной реакции, также объясняющий ее бимолекулярность, включает циклическое переходное состояние (см. схему 6.1).

**Схема 6.1.**

Если бы для образования активированного комплекса в данной реакции требовалась бы только энергия для разрыва связи в молекуле $I_2$, то скорость реакции определялась бы скоростью распада молекулярного йода на атомы. Реакция была бы мономолекулярной, но она — бимолекулярная. *Молекулярность реакции определяется составом, пространственной структурой и энергией переходного состояния.*

В целом, выяснение природы переходного состояния реакции тесно связано с анализом межмолекулярных взаимодействий (см. разд. 4.9.2). Для упрощения классификации реагентов по их природе все реакции делят на две категории: реакции, определяемые (контролируемые) донорно-акцепторными взаимодействиями, и реакции, контролируемые обменными взаимодействиями.

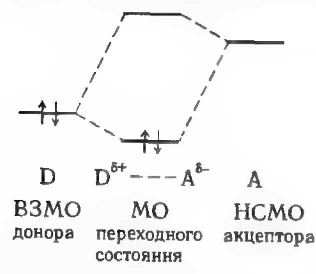



**Рис. 6.9. Расщепление МО переходного состояния в реакции, контролируемой зарядом.**

Для реакций, определяемых *донорно-акцепторными взаимодействиями*, в переходных состояниях осуществляется формальный перенос электронов от одного реагента к другому. Схема такого взаимодействия в терминах молекулярных орбиталей условно показана на рис. 6.9. Реакционный центр одной молекулы выступает в качестве донора, а реакционный центр другой — в качестве акцептора.

Энергия донорно-акцепторного взаимодействия определяется двумя вкладами: электростатическим и ковалентным. Электростатический зависит от эффективных зарядов атомов реакционных центров в изолированных молекулах. Ковалентный вклад определяется перекрыванием и энергиями молекулярных орбиталей взаимодействующих реакционных центров в переходном состоянии.

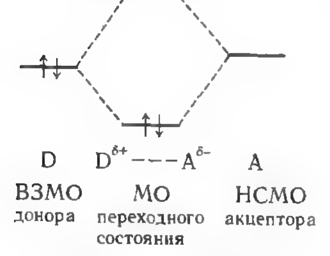



**Рис. 6.10. Расщепление МО переходного состояния в орбитально-контролируемой реакции.**

При донорно-акцепторном взаимодействии возможны две крайние ситуации. Первая возникает тогда, когда высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) донора и нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) акцептора имеют большое различие в энергиях (рис. 6.9).

Энергия ковалентного взаимодействия между орбиталями, сильно различающимися по энергиям, мала, значит, при образовании переходного состояния будет преобладать электростатический вклад. На скорости реакции сказываются, в первую очередь, значения эффективных зарядов на атомах реакционных центров взаимодействующих молекул. Такие реакции называются *реакциями, контролируемыми зарядом*. В таких реакциях реагенты ориентируются друг к другу атомами с наибольшими и противоположными по знаку эффективными зарядами. Реакции, контролируемые зарядом, протекают, когда донор сильно электроотрицателен[10]. Это молекулы с низколежащими ВЗМО, плохо отдающими электроны и с малым ионным радиусом. Примером таких частиц являются $F^-$, $OH^-$. Склонны к таким реакциям вода и др. частицы (см. табл. 6.2). Акцептор в такой реакции не должен иметь низколежащих НСМО. Например, в водных растворах такими акцепторами являются ионы $H^+$, $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, вакантные валентные орбитали которых уже заняты электронами окружающих их молекулами воды в результате процесса гидратации.

Если энергии ВЗМО донора и НСМО акцептора близки по энергии (рис. 6.10), то начинает преобладать ковалентный член, особенно при невысоких эффективных зарядах атомов реакционных центров.

Чтобы ковалентная связь была прочной, электронная плотность МО на реакционных центрах должна быть по возможности наибольшей. Тогда будет

[10] Для молекул, так же как и для атомов, можно ввести понятие электроотрицательности, но относящееся к ее молекулярной орбитали, называемое орбитальной электроотрицательностью.



достигнут максимальный порядок связи. Такие реакции называются *орбитально-контролируемыми реакциями*. Реагенты ориентируются так, чтобы достигалось максимальное перекрывание между ВЗМО одного и НСМО другого. Доноры в таких реакциях должны иметь высоколежащие ВЗМО, относительно низкую электроотрицательность и большой ионный радиус, например, ионы $I^-$, $SCN^-$ и др. (табл. 6.2). Акцепторы должны иметь низколежащие НСМО, легко восстанавливаться (т. е. присоединять электроны).

*Таблица 6.2. Эмпирическая классификация доноров и акцепторов*

| | |
|---|---|
| | Доноры |
| Жесткие | $H_2O$, $OH^-$, $F^-$, $CH_3COO^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $CO_3^{2-}$, $ClO_4^-$, $NO_3^-$, ROH *), $RO^-$, $R_2O$, $NH_3$, $RNH_2$, $N_2H_4$. |
| Средние | $C_6H_5NH_2$, $C_5H_5N$, $N_3^-$, $Br^-$, $NO_2^-$, $SO_3^{2-}$, $N_2$. |
| Мягкие | $R_2S$, RSH, $RS^-$, $I^-$, $SCN^-$, $S_2O_3^{2-}$, $R_3P$, $R_3As$, $(RO)_3P$, $CN^-$, RNC, CO, $C_2H_4$, $C_6H_6$, $H^-$, $R^-$. |
| | Акцепторы |
| Жесткие | $H^+$, $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Sc^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$, $La^{3+}$, $Gd^{3+}$, $Lu^{3+}$, $CH_3Sn^{3+}$, $Zr^{4+}$, $Ce^{4+}$, $(CH_3)_2Sn^{2+}$, $B(OR)_3$, $RPO_2^+$, $SO_3$, $Cr^{3+}$, $Co^{3+}$, $Fe^{3+}$, $As^{3+}$, $Th^{4+}$, $Hf^{4+}$, $VO^{2+}$, $Al(CH)_3$, $ROPO_2^+$, RCO, $Si^{4+}$, $U^{4+}$, $WO^{4+}$, $MoO^{3+}$, $AlCl_3$, $RSO_2^+$, $CO_2$, $Ti^{4+}$, $Pu^{4+}$, $UO_2^{2-}$, $BF_3$, $AlH_3$, $ROSO_2^+$, $NC^+$, HX (молекулы с водородной связью). |
| Средние | $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$,$Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Rh^{3+}$, $Ir^{3+}$, $B(CH_3)_3$, $SO_2$, $NO^+$, $Ru^{2+}$, $Os^{2+}$, $R_3C^+$, $C_6H_5^+$, $GaH_3$. |
| Мягкие | $Cu^+$, $Ag^+$, $Au^+$, $Tl^+$, $Hg^+$, $Pd^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Hg^{2+}$, $CH_3Hg^+$, $Co(CN)_5^{2-}$, $Pt^{4+}$, $Te^{4+}$, $Ti^{3+}$, $Tl(CH_3)_3$, $BH_3$, $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaI_3$, $InCl_3$, $RS^+$, $RSe^+$, $RTe^+$, $I^+$, $Br^+$, $HO^+$, $RO^+$, $I_2$, $Br_2$, ICN, Тринитробензол, Хиноны, Тетрацианэтилен, O, Cl, Br, I, N, RO, $RO_2$, $Me^0$ (атомы металлов), Тяжелые металлы, $CH_2$, Карбены **). |

*) Символ R означает алкильную группу, такую, как $CH_3$ или $C_2H_5$; X — галоген.

**) Карбены — неустойчивые соединения углерода, также как $CH_2$, $CCl_2$.

Эмпирически доноры и акцепторы разделены на жесткие, мягкие и промежуточные (табл. 6.2). *Жесткие доноры предпочтительно реагируют с жесткими акцепторами, мягкие — с мягкими.*

*Жесткими* донорами и акцепторами являются частицы, склонные к реакциям, контролируемыми зарядом, а *мягкими* — те, которые участвуют в орбитально-контролируемых реакциях. Поэтому реакции первых осуществляются в основном благодаря *электростатическим* взаимодействиям, реакции вторых — благодаря взаимодействию *ковалентного* характера.

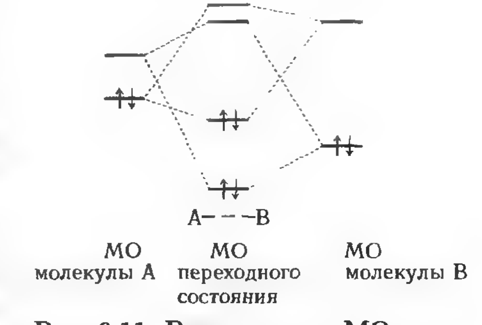



**Рис. 6.11. Расщепление МО переходного состояния в реакции, контролируемой обменными взаимодействиями.**

Реакции, контролируемые *обменными взаимодействиями*, объединяют одновременный перенос электронов в противоположных направлениях (рис. 6.11). Для этого электроны ВЗМО 1-го реагента частично поступают на НСМО 2-го реагента, а электроны ВЗМО 2-го реагента — на НСМО 1-го. Переходное состояние

включает два реакционных центра. Поэтому в таких реакциях встречаются циклические переходные состояния (см. схему 6.2). Стабилизация переходного состояния зависит от распределения зарядов на нескольких атомах каждого реагента и от нескольких участков перекрывания МО реагентов. Выигрыш энергии тем больше, чем ближе энергии взаимодействующих МО. Особенно широко исследованы подобные реакции органических соединений.

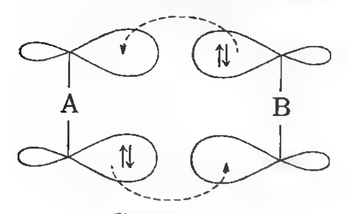



**Схема 6.2.**

Изложенное выше, позволяет сделать вывод, что *для осуществления химической реакции молекулы должны обладать достаточной энергией, соответствовать друг другу по молекулярным свойствам и так взаимно ориентированы в пространстве, чтобы реакционные центры пришли в соприкосновение и были достигнуты максимальные перекрывания их орбиталей.*

**6.2.3.** ***Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.*** Необходимым условием того, чтобы между частицами (атомами, молекулами, ионами) исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом (соударение). Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ — продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.

Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или, что то же самое, чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Так, скорость элементарной реакции

$$A + B = C$$

пропорциональна произведению концентрации вещества A на концентрацию вещества B, т. е. вероятности столкновения частиц. Обозначая концентрации веществ A и B соответственно через $c_A$ и $c_B$, можно написать

$$v = kc_Ac_B,$$

где $k$ — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

Полученное соотношение выражает закон действия масс для химической реакции, протекающей при столкновении двух частиц (К. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г):

*при постоянной температуре скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Гораздо реже реакция осуществляется в результате одновременного столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа

$$2A + B = A_2B$$

может протекать путем тройного столкновения:

$$A + A + B \longrightarrow A_2B.$$

Тогда в соответствии с законом действия масс можно записать:

$$v = kc_Ac_Ac_B, \text{ т. е. } v = kc_A^2c_B\ .$$



Как видно, в этом случае концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной элементарной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Для сложных реакций показатель степени молярной концентрации, например, реагента B в выражении для скорости реакции называется *порядком* реакции по реагенту B. Общий порядок реакции

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots \rightarrow \text{Продукты}$$

равен сумме порядков по всем реагентам: $p = p_A + p_B + \ldots$ Из стехиометрического уравнения реакции нельзя рассчитать порядок реакции, так как последний зависит от числа стадий процесса, механизма его протекания, вида переходного состояния лимитирующей реакции, других факторов. Порядок реакции определяется экспериментально. Для того, чтобы определить порядок реакции по реагенту A, выражение для скорости реакции

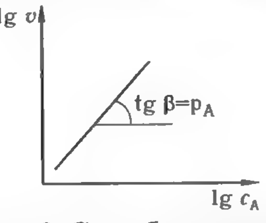



**Рис. 6.12. Способ определения порядка реакции по одному из реагентов из экспериментальных данных.**

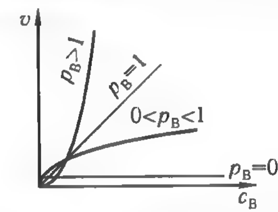



**Рис. 6.13. Влияние порядка реакции на изменение скорости реакции $v = kc_B^{p_B}$.**

$$v = kc_A^{p_A}c_B^{p_B}$$

логарифмированием преобразуют к виду:

$$\lg v = \lg k + p_A \lg c_A + p_B \lg c_B.$$

Измеряя скорость реакции в зависимости от концентрации реагента $c_A$ при постоянных значениях концентраций остальных реагентов (в данном случае, $c_B$) порядок реакции по реагенту легко находится из тангенса наклона прямой, построенной в координатах $\lg v$ — $\lg c_A$ (рис. 6.12).

Порядок реакции сложным образом связан с механизмом сложной реакции и молекулярностью ее элементарных стадий. Он может принимать целые, дробные, отрицательные и нулевое значения. Порядок реакции сильно влияет на зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов (рис. 6.13).

Величина константы скорости $k$ зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

В качестве примера приложения закона действия масс можно привести уравнение зависимости скорости реакции окисления оксида азота (II)

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

от концентраций NO и $O_2$:

$$v = kc^2(\mathrm{NO}) \cdot c(\mathrm{O_2}).$$

В данной реакции порядок реакции совпадает с ее молекулярностью.

**6.2.4.** ***Скорость реакции в гетерогенных системах.*** Гетерогенные реакции имеют большое значение в технике. Достаточно вспомнить, что к ним принадлежат, например, горение твердого топлива, коррозия металлов и сплавов. Рассматривая гетерогенные реакции, нетрудно заметить, что они тесно связаны с процессами переноса вещества. В самом деле, для того, чтобы реакция, например, горения угля могла протекать, необходимо, чтобы диоксид углерода, образующийся при этой реакции, все время удалялся бы от поверхности угля, а новые количества кислорода подходили бы к ней. Оба процесса (отвод $CO_2$ от поверхности угля и подвод $O_2$ к ней) осуществляются путем конвекции (перемещения массы газа или жидкости) и диффузии.

Таким образом, в ходе гетерогенной реакции можно выделить по меньшей мере три стадии:

1. Подвод реагирующего вещества к поверхности.
2. Химическая реакция на поверхности.
3. Отвод продукта реакции от поверхности.

При установившемся режиме реакции все три стадии ее протекают с равными скоростями. При этом во многих случаях энергия активации реакции невелика, и вторая стадия (собственно химическая реакция) могла бы протекать очень быстро, если бы подвод реагирующего вещества к поверхности и отвод продукта от нее тоже происходили бы достаточно быстро. Следовательно, скорость таких реакций определяется скоростью переноса вещества. Можно ожидать, что при усилении конвекции скорость их будет возрастать. Опыт подтверждает это предположение. Так, реакция горения угля, химическая стадия которой требует небольшой энергии активации, протекает тем быстрее, чем интенсивнее подается к углю кислород (или воздух). В случае гетерогенных реакций в уравнения закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля

$$\mathrm{C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}}$$

закон действия масс запишется так:

$$v = k' \cdot \mathrm{const} \cdot c(\mathrm{O_2}) = kc(\mathrm{O_2}),$$

где $k = k' \cdot \mathrm{const}$.

Однако не во всех случаях скорость гетерогенной реакции определяется скоростью переноса вещества. Определяющей стадией реакций, энергия активации которых велика, является вторая стадия — собственно химическая реакция. Естественно, что скорость протекания таких реакций не будет возрастать при усилении перемешивания. Например, реакция окисления железа кислородом влажного воздуха не ускоряется при увеличении подачи воздуха к поверхности металла, поскольку здесь энергия активации химической стадии процесса значительна.

Как уже отмечалось, лимитирующая стадия определяет скорость протекания всей сложной реакции. В первом примере лимитирующей стадией является перенос вещества, во втором — собственно химическая реакция.



**6.2.5.** ***Зависимость скорости реакции от температуры.*** Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность подсчитать число соударений между молекулами тех или иных веществ при определенных условиях. Если воспользоваться результатами таких подсчетов, то окажется, что число столкновений между молекулами веществ при обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это связано с необходимостью преодоления энергетического барьера реакции — энергии активации. Это осуществляют только активные молекулы, имеющие энергию выше, чем $E_а$.

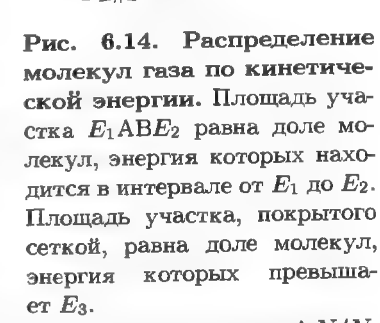



**Рис. 6.14. Распределение молекул газа по кинетической энергии.** Площадь участка $E_1\mathrm{AB}E_2$ равна доле молекул, энергия которых находится в интервале от $E_1$ до $E_2$. Площадь участка, покрытого сеткой, равна доле молекул, энергия которых превышает $E_3$.

С ростом температуры число активных молекул возрастает. Отсюда следует, что и скорость химической реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Действительно, при возрастании температуры химические реакции протекают быстрее.

Для того чтобы лучше понять ускоряющее действие температуры на химические реакции, рассмотрим, как распределяются молекулы вещества по величине их энергии. В качестве примера на рис. 6.14 показано такое распределение для газа, находящегося при постоянной температуре. По горизонтальной оси отложена энергия $E$ одной молекулы газа, а по вертикальной — доля общего числа молекул, обладающих энергией, лежащей в узком интервале от $E$ до $E + \Delta E$, деленная на величину этого интервала $\Delta E$. Если общее число молекул газа обозначать через $N$, а их долю, обладающую энергией, лежащей в указанном интервале, через $\Delta N/N$, то откладываемая по оси ординат величина будет равна $\Delta N/(N\Delta E)$.

Рассмотрим столбик шириной $\Delta E$ и высотой, равной ординате кривой (см. рис. 6.14). Площадь такого столбика будет равна $\Delta E \cdot \Delta N/(N\Delta E) = \Delta N/N$, т. е. доле молекул, энергия которых лежит в интервале $\Delta E$. Аналогично площадь, ограниченная кривой, двумя ординатами (например, ординатами, отвечающими значениям энергии $E_1$ и $E_2$) и осью абсцисс (участок $E_1\mathrm{AB}E_2$ на рис. 6.14), равна доле молекул газа, энергия которых лежит в данном промежутке — в нашем случае в промежутке от $E_1$ до $E_2$. Точно так же площадь, лежащая под кривой и ограниченная слева ординатой (например, ординатой, отвечающей $E_3$), равна доле молекул, энергия которых превышает значение $E_3$ (участок на рис. 6.14, покрытый сеткой). Площадь, ограниченная всей кривой и осью абсцисс, равна единице.

Кривая на рис. 6.14 показывает, что молекулы газа, находящегося при постоянной температуре, обладают различной энергией. Наибольшая часть их имеет энергию, равную некоторой средней величине $E_{ср}$ или близкую к ней. Но имеются молекулы, энергия которых больше или меньше $E_{ср}$. При этом, чем сильнее отличается энергия от $E_{ср}$, т. е. чем дальше от максимума расположена точка кривой, тем меньшая доля молекул газа обладает такой энергией.

Как изменится кривая при изменении температуры? На рис. 6.15 показаны две кривые, отвечающие одному и тому же количеству газа, находящегося при температуре $T_1$ и $T_2$ ($T_2 > T_1$). Видно, что кривая, относящаяся к температуре $T_2$, смещена вправо — в сторону более высоких энергий.

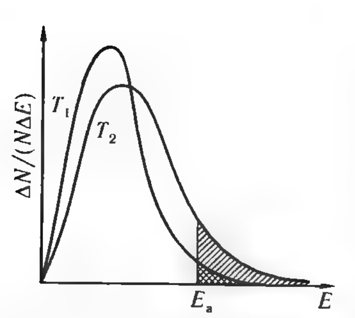



**Рис. 6.15. Распределение молекул газа по кинетической энергии для двух температур $T_1$ и $T_2$ ($T_2 > T_1$).** $E_а$ — энергия активации. Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул при температурах $T_1$ и $T_2$.

Если на рис. 6.15 отметить энергию активации $E_а$ какой-либо реакции, протекающей с участием данного газа, то будет видно, что доля молекул газа, энергия которых превышает $E_а$, резко возрастает с повышением температуры.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры принято характеризовать температурным коэффициентом скорости реакции — числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры системы на 10 градусов. Температурный коэффициент реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Это на первый взгляд небольшое значение температурного коэффициента обусловливает, однако, большое возрастание скорости реакции при значительном повышении температуры. Например, если температурный коэффициент равен 2,9, то при возрастании температуры на 100 градусов скорость реакции увеличивается в $2{,}9^{10}$, т. е. приблизительно в 50 000 раз.

Математически эта зависимость скорости реакции от температуры, называемая правилом Вант-Гоффа, выражается так:

$$v(T_2) = v(T_1) \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}.$$

В этом выражении $v(T_2)$ и $v(T_1)$ — скорости химической реакции при температурах $T_2$ и $T_1$, соответственно; $\gamma$ — температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значения от 2 до 4.

Более строго зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, связывающим константу скорости химической реакции с энергией активации:

$$k = A \cdot \exp(-E_а/RT),$$

где $A$ — предэкспоненциальный множитель, по физическому смыслу отражающий вероятность благоприятных для осуществления реакции взаимных ориентаций активных молекул при соударении; остальные величины определены ранее.

**6.2.6.** ***Катализ.*** Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются *катализаторами*. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется *катализом*. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются *каталитическими*.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

Бывают катализаторы как ускоряющие протекание реакции, так и замедляющие ее. В первом случае катализ называется *положительным*, а во втором — *отрицательным*. Катализаторы, уменьшающие скорость реакции, называются *ингибиторами*.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит



через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более доступны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается; некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными.

Соотношения между энергиями активации реакции в присутствии катализатора и без него показаны на рис. 6.16. Из него ясно, что катализатор изменяет путь, по которому идет реакция, снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину. При этом в ходе реакции в присутствии катализатора образуются новые переходные состояния, самая высокая энергия одного из которых будет определять энергию активации каталитической реакции.

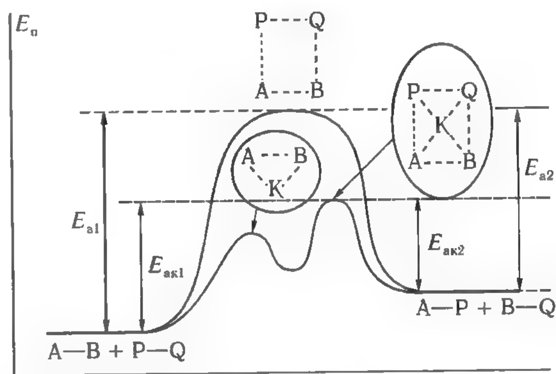



**Рис. 6.16. Энергетическая схема реакции, протекающей с участием катализатора:** AB и PQ — исходные вещества; AP и BQ — продукты реакции; APQB — переходное состояние без катализатора; ABK — первое переходное состояние в присутствии катализатора; ABPQK — второе переходное состояние в присутствии катализатора; $E_{а1}$ — энергия активации прямой реакции без катализатора; $E_{а2}$ — энергия активации обратной реакции без катализатора; $E_{ак1}$ — энергия активации прямой реакции в присутствии катализатора; $E_{ак2}$ — энергия активапии обратной реакции в присутствии катализатора.

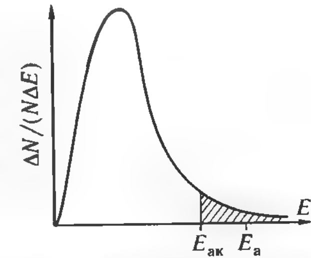



**Рис. 6.17. Влияние катализатора на число активных молекул:** $E_а$ — энергия активации без катализатора; $E_{ак}$ — то же в присутствии катализатора. Площадь заштрихованного участка правее $E_а$ равна доле активных молекул без катализатора, площадь участка правее $E_{ак}$ равна доле активных молекул в присутствии катализатора.

Отсюда следует, что катализатор в одно и то же число раз ускоряет и прямую, и обратную реакции.

Соотношение между количеством активных молекул в присутствии и в отсутствие катализатора показано на рис. 6.17.

Таким образом, *сущность катализа заключается в том, что в присутствии катализатора изменяется путь, по которому проходит суммарная реакция, образуются другие переходные состояния с иными энергиями активации, а поэтому изменяется и скорость химической реакции.*

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют собой весьма активные нестойкие продукты.

Примером гомогенного катализа может служить каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы $Cr_2O_7^{2-}$, $WO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$, катализирующие разложение пероксида водорода, образуют с ним промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода.

Широкое применение в химической промышленности находит гетерогенный катализ. Бóльшая часть продукции, вырабатываемой в настоящее время этой промышленностью, получается с помощью гетерогенного катализа. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Для того чтобы иметь большую («развитую») поверхность, катализатор должен обладать пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через переходные состояния. Но здесь эти состояния представляют собой поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти переходные состояния, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется. Кроме того при гетерогенном катализе следует иметь в виду следующие его стадии: адсорбцию[11] взаимодействующих веществ на катализаторе; изменение электронного строения адсорбированных молекул из-за их взаимодействия с атомами кристаллической решетки катализатора; накопление реагирующих молекул на поверхности катализатора.

В качестве примеров гетерогенно-каталитических реакций можно указать на окисление диоксида серы в триоксид при контактном методе производства серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака при производстве азотной кислоты.

Катализаторы отличаются *селективностью*. Это значит, что они действуют на процессы избирательно, направляя его в определенную сторону. Например, этанол при пропускании над оксидом алюминия при 350 °С превращается в этилен и воду, а при 250 °С над медью превращается в уксусный альдегид с выделением водорода.

В химической промышленности приблизительно $^3/_4$ всех производств основаны на применении катализаторов. Под влиянием катализаторов реакции могут ускоряться в миллионы раз и более. В некоторых случаях под действием катализаторов могут возбуждаться такие реакции, которые без них в данных условиях практически не протекают. Отрицательный катализ используется, например, для замедления электрохимической коррозии стальных конструкций.

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые в этом случае *ферментами*, представляют собой простые или сложные белки. Так, слюна содержит фермент птиалин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

---

[11] Адсорбция — явление концентрирования вещества из объема фаз на поверхности раздела фаз.



**6.2.7. *Цепные реакции.*** До сих пор мы рассматривали химические реакции, протекающие сравнительно просто. В таких реакциях каждый элементарный акт взаимодействия — каждое столкновение между активными молекулами реагирующих веществ — протекает независимо от результатов предшествующих элементарных актов. Образование макроскопических количеств продукта реакции является здесь результатом большого количества этих не зависящих друг от друга актов. Существует, однако, обширная группа реакций, протекающих более сложно. В этих реакциях возможность протекания каждого элементарного акта сопряжена с успешным исходом предыдущего акта и, в свою очередь, обусловливает возможность последующего. Здесь образование макроскопических количеств продукта реакции представляет собой результат *цепи* элементарных актов взаимодействия. Такие реакции называются *цепными*.

Цепные реакции протекают с участием *активных центров* — атомов, ионов или *радикалов* (осколков молекул), обладающих неспаренными электронами и проявляющих, вследствие этого, очень высокую реакционную активность. Роль активных центров могут играть, например, атомы и группы атомов:

$$H^\bullet, \qquad Cl^\bullet, \qquad {}^\bullet O{-}H, \qquad {}^\bullet CH_3 \text{ (H}_3{}^\bullet\text{C—H)}$$

Здесь, как это обычно делают, при обозначении активных частиц указаны точками только неспаренные электроны.

При актах взаимодействия активных центров с молекулами исходных веществ образуются молекулы продукта реакции, а также новые активные частицы — центры, способные к акту взаимодействия. Таким образом, активные центры служат создателями цепей последовательных превращений веществ.

Простым примером цепной реакции может служить реакция синтеза хлороводорода

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Эта реакция вызывается действием света. Поглощение кванта лучистой энергии $h\nu$ молекулой хлора приводит к ее возбуждению — к появлению в ней энергичных колебаний атомов. Если энергия колебаний превышает энергию связи между атомами, то молекула распадается. Этот процесс *фотохимической диссоциации* можно выразить уравнением:

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl^\bullet$$

Данная стадия цепной реакции, в которой впервые образуются свободные радикалы, называется *зарождением цепей*. Число возникших радикалов при таком фотохимическом инициировании реакции зависит от числа квантов света, поглощенных молекулами хлора. Если молекулы исходных веществ не распадаются на радикалы при облучении светом, то инициирование реакции может быть осуществлено, например, добавлением в систему специальных веществ — инициаторов. *Инициаторы* — вещества, которые легко распадаются с образованием свободных радикалов. К широко известным инициаторам, например, относится пероксид бензоила, дающий при распаде два радикала:

$$C_6H_5C(O)OO(O)CC_6H_5 = 2C_6H_5C(O)O^\bullet$$

Скорость зарождения цепей в данном случае равна удвоенному (поскольку в реакции образуются два радикала) значению произведения константы скорости разложения инициатора и его концентрации.

Образующиеся атомы хлора легко реагируют с молекулами водорода:

$$Cl\bullet + H_2 = HCl + H\bullet$$

Атом водорода, в свою очередь, легко реагирует с молекулой хлора:

$$H\bullet + Cl_2 = HCl + Cl\bullet$$

Эта последовательность процессов, называемая *звеном цепи*, продолжается дальше: в рассматриваемом случае число звеньев может достигать 100000. Иначе говоря, один поглощенный квант света приводит к образованию до ста тысяч молекул HCl. Число полных звеньев цепи, приходящихся в среднем на каждый свободный радикал, получившийся при зарождении цепей, называется *длиной цепи.*

Данная группа непрерывно повторяющихся элементарных стадий цепной реакции, в которых расходуются имеющиеся радикалы и образуются новые радикалы, называется *продолжением цепей.* Реакции продолжения цепей могут быть четырех типов. Первый тип реакций включает присоединение имеющегося радикала к молекуле другого вещества с образованием нового, более сложного радикала, например:

$$Cl\bullet + C_2H_4 = \bullet C_2H_4Cl$$

В другом типе реакций взаимодействуют радикал и молекула с образованием новой молекулы и нового радикала (см. стадии продолжения цепей фотохимического взаимодействия хлора и водорода). Третий тип реакций заключается во внутримолекулярном превращении одного свободного радикала в другой, например:

$$CH_3CO\bullet = \bullet CH_2OOH$$

Наконец, радикал может распадаться на новый радикал и молекулу, например:

$$\bullet C_2H_5 = C_2H_4 + H\bullet$$

Стадии цепного процесса, приводящие к исчезновению радикалов, называются *обрывом цепей.* Обрыв цепей может произойти в результате столкновения свободного атома со стенкой сосуда, в котором первоначально происходит образование адсорбированного хлора на поверхности:

$$Cl\bullet + \text{Поверхность} = Cl_{\text{адс}}\ (\text{Поверхность}).$$

В этом случае скорость обрыва цепей прямо пропорциональна концентрации свободных радикалов. Скорость обрыва цепей также сильно зависит от размера, формы, материала и состояния поверхности. Цепь может закончиться также при таком соударении двух активных частиц и одной неактивной (M), в результате которого активные частицы соединяются в молекулу, а выделяющаяся энергия уносится неактивной частицей в возбужденном состоянии (M*):

$$Cl\bullet + Cl\bullet + M = Cl_2 + M^*$$

В подобных случаях скорость обрыва цепей пропорциональна произведению концентраций двух радикалов или квадрату концентрации одного и того же радикала. Чем эффективнее происходит обрыв цепей, тем меньше их длина.

Таков механизм цепной *неразветвленной реакции*: при каждом элементарном взаимодействии один активный центр образует кроме молекулы продукта реакции один новый активный центр. Скорость неразветвленной цепной реакции равна произведению скорости зарождения цепей на длину цепи. Учитывая то, что длина цепей может достигать больших значений, скорость цепной реакции гораздо больше скорости остальных, например, бимолекулярных реакций. Энергии активации отдельных стадий цепных реакций обычно в десятки раз меньше, чем энергии активации межмолекулярных реакций, что способствует протеканию цепных реакций с большой скоростью.



В *разветвленных* цепных реакциях (Н. Н. Семенов) взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества приводит к образованию не одного, а двух или большего числа новых активных центров. Один из них продолжает старую цепь, а другие дают начало новым; цепь разветвляется, и реакция прогрессивно ускоряется.

К разветвленным цепным реакциям относится, например, реакция образования воды из простых веществ. Экспериментально установлен и подтвержден расчетами следующий механизм этой реакции. В смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического разряда происходит взаимодействие молекул этих газов с образованием двух гидроксильных радикалов:

$$H_2 + O_2 = \bullet OH + \bullet OH$$

Радикалы •O H легко реагируют с молекулой водорода

$$\bullet OH + H_2 = H_2O + H\bullet$$

что приводит к образованию молекулы воды и свободного атома водорода. Последний реагирует с молекулой $O_2$, давая уже две новых активных частицы:

$$H\bullet + O_2 = \bullet OH + \bullet O\bullet$$

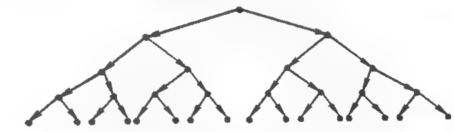
Атом кислорода, реагируя с молекулой $H_2$, в свою очередь, может породить два новых активных центра:

$$\bullet O\bullet + H_2 = \bullet OH + H\bullet$$

Таким образом, происходит прогрессивное увеличение числа активных частиц и, если обрывы цепей не препятствуют этому процессу, скорость реакции резко возрастает.

На скорость разветвленных цепных реакций кроме ранее упомянутых факторов для неразветвленной цепной реакции сильное влияние оказывает скорость разветвления цепей. Если скорость разветвления цепей реакции оказывается больше скорости обрыва цепей, то возникает самоускоряющийся процесс, заканчивающийся взрывом. Наглядное представление об увеличении числа свободных радикалов в системе, образующей два новых радикала из одного в каждом процессе звена цепи, дает нижеприведенная схема. На данной схеме каждой точке отвечает свободный радикал:

Зарождение цепи



Видно, что число свободных радикалов в системе резко увеличивается: $1 \longrightarrow 2 \longrightarrow 4 \longrightarrow 8 \longrightarrow 16 \longrightarrow$ и т. д. Причем, если не учитывать относительное влияние процесса обрыва цепи, число радикалов в системе возрастает по закону $a^n$, где $a$ — число разветвлений, $n$ — длина цепи. Соответственно увеличивается и скорость реакции.

По цепному механизму протекают такие важные химические реакции, как горение, взрывы, процессы окисления углеводородов (получение спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот) и реакции полимеризации. Поэтому теория цепных реакций служит научной основой ряда важных отраслей техники и химической технологии.

К цепным процессам относятся и *ядерные цепные реакции*, протекающие, например, в атомных реакторах или при взрыве атомной бомбы. Здесь роль активной частицы играет нейтрон, проникновение которого в ядро атома может

приводить к его распаду, сопровождающемуся выделением большой энергии и образованием новых свободных нейтронов, продолжающих цепь ядерных превращений.

**6.2.8.** ***Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие.*** Все химические реакции можно разбить на две группы: *необратимые и обратимые реакции.* Необратимые реакции протекают до конца — до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Рассмотрим два примера.

**Пример 1.** Взаимодействие между цинком и концентрированной азотной кислотой протекает согласно уравнению:

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

При достаточном количестве азотной кислоты реакция закончится только тогда, когда весь цинк растворится. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении — пропускать диоксид азота через раствор нитрата цинка, то металлического цинка и азотной кислоты не получится — данная реакция не может протекать в обратном направлении. Таким образом, взаимодействие цинка с азотной кислотой — необратимая реакция.

**Пример 2.** Синтез аммиака протекает согласно уравнению:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3\,.$$

Если смешать один моль азота с тремя молями водорода, осуществить в системе условия, благоприятствующие протеканию реакции, и по истечении достаточного времени произвести анализ газовой смеси, то результаты анализа покажут, что в системе будет присутствовать не только продукт реакции (аммиак), но и исходные вещества (азот и водород). Если теперь в те же условия в качестве исходного вещества поместить не азото-водородную смесь, а аммиак, то можно будет обнаружить, что часть аммиака разложится на азот и водород, причем конечное соотношение между количествами всех трех веществ будет такое же, как в том случае, когда исходили из смеси азота с водородом. Таким образом, синтез аммиака — обратимая реакция.

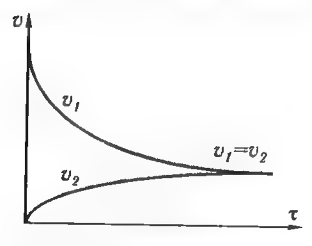



**Рис. 6.18. Изменение скорости прямой ($v_1$) и обратной ($v_2$) реакций с течением времени ($\tau$).**

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства можно ставить стрелки; они символизируют протекание реакции как в прямом, так и обратном направлениях.

На рис. 6.18 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает *химическое равновесие.* Так, в последнем примере устанавливается равновесие между азотом, водородом и аммиаком.



Химическое равновесие называют *динамическим* равновесием. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая *константой химического равновесия.* Рассмотрим ее на примере реакции синтеза йодоводорода:

$$H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftarrows 2HI_{(г)}\,.$$

Согласно закону действия масс, скорости прямой ($v_1$) и обратной ($v_2$) реакций выражаются уравнениями [12]:

$$v_1 = k_1 c(H_2)c(I_2); \qquad v_2 = k_2 c^2(HI)\,.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны друг другу. При этом в системе устанавливаются постоянные концентрации исходных веществ и продуктов реакции, называемые *равновесными концентрациями.* Равновесные концентрации веществ в отличие от текущих концентраций (не равновесных) обозначаются с помощью квадратных скобок:

$[H_2] = c(H_2)$ в состоянии равновесия

$[I_2] = c(I_2)$ в состоянии равновесия

$[HI] = c(HI)$ в состоянии равновесия

Поскольку скорости прямой и обратной реакций равны, запишем:

$$k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

или

$$k_1/k_2 = [HI]^2/([H_2][I_2]).$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций тоже представляет собой константу. Она называется *константой равновесия* данной реакции. Так как она выражается через молярные концентрации веществ ($c_B$), ее обозначают с индексом «*c*»:

$$k_1/k_2 = K_c.$$

Отсюда окончательно

$$K_c = [HI]^2/([H_2][I_2]).$$

Можно показать, что в общем случае обратимой реакции

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows pP + qQ + \ldots$$

константа равновесия выразится уравнением:

$$K_c = [P]^p[Q]^q \ldots/([A]^a[B]^b \ldots)$$

Здесь большие буквы обозначают формулы веществ, а маленькие — коэффициенты в уравнении реакции.

Таким образом, при постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при равновесии.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет за собой изменения концентраций всех остальных веществ; в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними вновь отвечает константе равновесия.

---

[12] Система рассматривается при повышенных температурах, когда йод находится в состоянии пара.

Численное значение константы равновесия в первом приближении характеризует выход данной реакции. Выходом реакции называется отношение количества получаемого вещества к тому его количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца. Например, при $K \gg 1$ выход реакции велик, потому что при этом

$$[P]^p[Q]^q \cdots \gg [A]^a[B]^b \ldots$$

т. е. при равновесии концентрации продуктов реакции много больше концентраций исходных веществ, а это и означает, что выход реакции велик. При $K \ll 1$ (по аналогичной причине) выход реакции мал.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс (см. разд. 6.2.3), входят концентрации только тех веществ, которые находятся в наиболее подвижной (газовой или жидкой) фазе. Например, для реакции

$$CO_{2(г)} + C_{(к)} = 2CO_{(г)}$$

константа равновесия имеет вид:

$$K_c = [CO]^2/[CO_2]\,.$$

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. От присутствия катализаторов она не зависит. Как уже сказано, константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакции. Поскольку катализатор изменяет энергию активации и прямой, и обратной реакций на одну и ту же величину (см. разд. 6.2.6.), то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. Поэтому катализатор не влияет на величину константы равновесия и, следовательно, не может ни увеличить, ни снизить выход реакции. Он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G^\circ(T) = -RT\ln K_c \text{ или } K_c = \exp[-\Delta G^\circ(T)/RT]\,.$$

Эти уравнения дают возможность, зная $\Delta G^\circ$, вычислять константу равновесия и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определять $\Delta G^\circ$ реакции. Оно справедливо для любой температуры, но чаще применяется для 25 °C (298 K). При подстановке значения $R = 8{,}314$ Дж/(моль·K), температуры 298 K и переводного множителя перехода к десятичным логарифмам (2,3) получается рабочая формула:

$$\Delta G^\circ(298) = -5{,}71\lg K_c \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 3.** Вычислить константу равновесия реакции:

$$NH_{3(г)} + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(к)}.$$

Прежде всего определим $\Delta G^\circ(298)$ реакции. Для этого находим в табл.6.1. $\Delta_f G^\circ(298)$ $NH_{3(г)}$ (−16,7 кДж/моль), $HCl_{(г)}$ (−94,8 кДж/моль) и $NH_4Cl_{(к)}$ (−203,2 кДж/моль) при 298 K и производим суммирование:

$$\Delta G^\circ(298) = -203{,}2 - (-16{,}7 - 94{,}8) = -91{,}7 \text{ кДж}.$$

Теперь найденное значение $\Delta G^\circ(298)$ подставляем в уравнение связи константы равновесия и энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ(298) = -5{,}71\lg K_c.$$

Получаем

$$\lg K_c \approx 16,$$



т. е.

$$K_c = \frac{1}{[NH_3][HCl]} \approx 10^{16}.$$

Большое значение найденной нами константы показывает, что при стандартной температуре равновесие

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

сильно смещено вправо; иначе говоря, при 25 °C хлорид аммония — устойчивое соединение.

В разд. 6.1.8 было отмечено, что в состоянии равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю, поэтому может возникнуть вопрос: как согласуется это утверждение с только что приведенным примером нахождения константы равновесия с использованием не нулевого значения изменения энергии Гиббса?

В ходе химической реакции происходит изменение концентраций веществ. При изменении доли вещества в смеси изменяется функция состояния данного вещества — энтропия. Действительно, например, при разбавлении одного вещества другим энтропия первого будет постепенно возрастать, так как она является мерой неупорядоченности распределения первого вещества в смеси двух веществ. В результате энтропия вещества в смеси веществ отличается от энтропии изолированного вещества. Ее зависимость от молярной доли данного вещества в смеси ($x_i$) определяется выражением

$$S_i' = S_i - R\ln x_i,$$

где $S_i'$ — энтропия вещества $i$ в смеси веществ; $S_i$ — энтропия изолированного вещества $i$.

Для любой реакции изменение энтропии всех веществ, находящихся в смеси, будет

$$\Delta S' = \sum S_j' - \sum S_i' \text{ ($j$ — продукты реакции, $i$ — исходные вещества).}$$

Подставляя в это уравнение предыдущее выражение связи энтропии с молярной долей вещества, получаем

$$\Delta S' = \sum(S_j - R\ln x_j) - \sum(S_i - R\ln x_i).$$

После преобразований находим, что

$$\Delta S' = \sum S_j - \sum S_i - R\ln\left(\prod x_j \Big/ \prod x_i\right),$$

где в числителе и знаменателе аргумента логарифма берутся произведения молярных долей продуктов и исходных веществ реакции, соответственно.

Для конкретной реакции

$$aA + bB = pP + qQ$$

последнее выражение для изменения энтропии, после умножения и деления аргумента логарифма на объем системы, запишется так:

$$\Delta S' = \Delta S - R\ln[c_P^p c_Q^q / c_A^a c_B^b].$$

Подставив это выражение для энтропии системы в выражение связи энергии Гиббса с энтальпией и энтропией, получим

$$\Delta G' = \Delta H - T\Delta S' = \Delta H - T\Delta S + RT\ln[c_P^p c_Q^c / c_A^a c_B^b].$$

В состоянии равновесия $\Delta G' = 0$, а концентрации веществ равны равновесным концентрациям, поэтому последнее выражение приводим к виду:

$$\Delta H - T\Delta S + RT\ln\left\{\frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b}\right\} = 0;$$

$$\Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_c;$$

$$\Delta G = -RT\ln K_c.$$

Не следует путать реальное изменение энергии Гиббса $\Delta G'$ в конкретной смеси веществ с формальным изменением данной энергии, не учитывающим конкретные концентрации веществ в смеси, и рассчитываемое по уравнению реакции $\Delta G$.

**6.2.9.** ***Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.*** Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия — скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково — будет протекать реакция. Наибольшее значение имеют случаи нарушения равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, давления или температуры.

Рассмотрим каждый из этих случаев.

**Нарушение равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции.** Пусть водород, йодоводород и пары йода находятся в равновесии друг с другом при определенных температуре и давлении. Введем в систему дополнительно некоторое количество водорода. Согласно закону действия масс, увеличение концентрации водорода повлечет за собой увеличение скорости прямой реакции — реакции синтеза HI, тогда как скорость обратной реакции не изменится. В прямом направлении реакция будет теперь протекать быстрее, чем в обратном. В результате этого концентрации водорода и паров йода будут уменьшаться, что повлечет за собой замедление прямой реакции, а концентрация HI будет возрастать, что вызовет ускорение обратной реакции. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакций вновь сравняются — установится новое равновесие. Но при этом концентрация HI будет теперь выше, чем она была до добавления $H_2$, а концентрация $I_2$ — ниже.

*Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия.* Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой части уравнения (и, конечно, одновременно уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что *равновесие смещается вправо*, т. е. в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентраций говорят *о смещении равновесия влево* — в направлении обратной реакции. В рассмотренном примере равновесие сместилось вправо. При этом то вещество ($H_2$), увеличение концентрации которого вызвало нарушение равновесия, вступило в реакцию — его концентрация понизилась.

Таким образом, *при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.*

**Нарушение равновесия вследствие изменения давления** (путем уменьшения или увеличения объема системы). Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объема системы.

Рассмотрим влияние давления на реакцию между монооксидом азота и кислородом:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2.$$

Пусть смесь газов NO, $O_2$ и $NO_2$ находится в химическом равновесии при определенной температуре и давлении. Не изменяя температуры, увеличим давление так, чтобы объем системы уменьшился в 2 раза. В первый момент парциальные давления и концентрации всех газов возрастут вдвое, но при этом изменится



соотношение между скоростями прямой и обратной реакций — равновесие нарушится.

В самом деле, до увеличения давления концентрации газов имели равновесные значения [NO], $[O_2]$ и $[NO_2]$, а скорости прямой и обратной реакций были одинаковы и определялись уравнениями:

$$v_1 = k_1[O_2][NO]^2; \qquad v_2 = k_2[NO_2]^2.$$

В первый момент после сжатия концентрации газов увеличатся вдвое по сравнению с их исходными значениями и будут равны соответственно 2[NO], $2[O_2]$ и $2[NO_2]$. При этом скорости прямой и обратной реакций будут определяться уравнениями:

$$v_1' = k_1 2[O_2](2[NO])^2 = 8k_1[O_2][NO]^2 = 8v_1;$$
$$v_2' = k_2(2[NO_2])^2 = 4k_2[NO_2]^2 = 4v_2.$$

Таким образом, в результате увеличения давления скорость прямой реакции возросла в 8 раз, а обратной — только в 4 раза. Равновесие в системе нарушится — прямая реакция будет преобладать над обратной. После того как скорости сравняются, вновь установится равновесие, но количество $NO_2$ в системе возрастет — равновесие сместится вправо.

Нетрудно видеть, что неодинаковое изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что в левой и в правой частях уравнения рассматриваемой реакции различно число молекул газов: одна молекула кислорода и две молекулы монооксида азота (всего три молекулы газов) превращаются в две молекулы газа — диоксида азота. Давление газа есть результат ударов его молекул о стенки сосуда; при прочих равных условиях давление газа тем выше, чем больше молекул заключено в данном объеме газа. Поэтому реакция, протекающая с увеличением числа молекул газов, приводит к возрастанию давления, а реакция, протекающая с уменьшением числа молекул газов, — к его понижению. Помня об этом, вывод о влиянии давления на химическое равновесие можно сформулировать так: *при увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т. е. в сторону понижения давления, при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т. е. в сторону увеличения давления.*

В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы. Например, в системе

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

равновесие не нарушается при изменении объема; выход HI не зависит от давления.

**Нарушение равновесия вследствие изменения температуры.** Равновесие подавляющего большинства химических реакций сдвигается при изменении температуры. Фактором, который определяет направление смещения равновесия, является при этом знак теплового эффекта реакции. Можно показать, что *при повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении — в направлении экзотермической реакции.* Так, синтез аммиака представляет собой экзотермическую реакцию

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3, \qquad \Delta H = -92{,}4 \text{ кДж}.$$

Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $H_2$ — $N_2$ — $NH_3$ сдвигается влево — в сторону разложения аммиака, так как этот процесс идет с поглощением теплоты.

Наоборот, синтез оксида азота (II) представляет собой эндотермическую реакцию:

$$N_2 + O_2 = 2NO, \qquad \Delta H = 180{,}5 \text{ кДж}.$$

Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $N_2$ — O — NO сдвигается вправо — в сторону образования NO.

Закономерности, которые проявляются в рассмотренных примерах нарушения химического равновесия, представляют собой частные случаи общего принципа, определяющего влияние различных факторов на равновесные системы. Этот принцип, известный под названием *принципа Ле Шателье*, в применении к химическим равновесиям можно сформулировать так:

*если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.*

Действительно, при введении в систему одного из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества. При повышении давления оно смещается так, что давление в системе снижается; при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции — температура в системе падает.

Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.

Количественная формулировка принципа Ле Шателье следует из уравнения связи константы равновесия и изменения энергии Гиббса. Перепишем уравнение $K_c = \exp[-\Delta G^\circ(T)/RT]$ в более развернутом виде:

$$K_c = \exp[-\Delta H^\circ(T)/(RT) + \Delta S/R].$$

Из данного выражения видно, что влияние температуры на равновесие определяется как абсолютным значением, так и знаком $\Delta H^\circ(T)$. Например, при экзотермических реакциях $\Delta H^\circ(T) < 0$, тогда, как следует из последнего выражения для $K$, повышение температуры ($T$) ведет к уменьшению показателя степени. Уменьшается и значение константы равновесия, концентрации продуктов реакции уменьшаются, а исходных веществ увеличиваются, и равновесие смещается влево. Зная конкретные значения термодинамических функций состояния и температуры, всегда можно рассчитать изменение значения константы и, следовательно, равновесных концентраций веществ.

Аналогично можно дать количественную трактовку принципа Ле Шателье при изменении концентраций веществ (или давления) в системе. Для этого необходимо выписать выражение для константы равновесия системы и, помня, что она не зависит от концентраций веществ, подставить в это выражение измененные концентрации. Тогда из условия постоянства константы равновесия, входящие в выражение для константы концентрации веществ примут такие значения, чтобы их отношение осталось тем же самым. Полученные концентрации укажут на направление и в какой мере сместилось равновесие системы.

Глава 7

# ВОДА. РАСТВОРЫ

## 7.1. Вода

**7.1.1.** ***Вода в природе.*** Вода — весьма распространенное на Земле вещество. Почти 3/4 поверхности земного шара покрыты водой, образующей океаны, моря, реки и озера. Много воды находится в газообразном состоянии в виде паров в атмосфере; в виде огромных масс снега и льда лежит она круглый год на вершинах высоких гор и в полярных странах. В недрах земли также находится вода, пропитывающая почву и горные породы.

Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 0,1% (масс.). Морская вода содержит 3,5% (масс.) растворенных веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия (поваренная соль).

Вода, содержащая значительное количество солей кальция и магния, называется *жесткой* в отличие от *мягкой* воды, например дождевой. Жесткая вода дает мало пены с мылом, а на стенках котлов образует накипь.

Чтобы освободить природную воду от взвешенных в ней частиц, ее фильтруют сквозь слой пористого вещества, например, угля, обожженной глины и т. п. При фильтровании больших количеств воды пользуются фильтрами из песка и гравия. Фильтры задерживают также бóльшую часть бактерий. Кроме того, для обеззараживания питьевой воды ее хлорируют; для полной стерилизации воды требуется не более 0,7 г хлора на 1 т воды.

Фильтрованием можно удалить из воды только нерастворимые примеси. Растворенные вещества удаляют из нее путем перегонки (дистилляции) или ионного обмена.

Вода имеет очень большое значение в жизни растений, животных и человека. Согласно современным представлениям, само происхождение жизни связывается с морем. Во всяком организме вода представляет собой среду, в которой протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма; кроме того, она сама принимает участие в целом ряде биохимических реакций.

**7.1.2.** ***Физические свойства воды.*** Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4 °C плотность ее также увеличивается. При 4 °C вода имеет максимальную плотность, и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается.

Если бы при понижении температуры и при переходе из жидкого состояния в твердое плотность воды изменялась так же, как это происходит у подавляющего большинства веществ, то при приближении зимы поверхностные слои природных вод охлаждались бы до 0 °C и опускались на дно, освобождая место более теплым слоям, и так продолжалось бы до тех пор, пока вся масса водоема не приобрела бы температуру 0 °C. Далее вода начинала бы замерзать, образующиеся льдины погружались бы на дно и водоем промерзал бы на всю его глубину. При

этом многие формы жизни в воде были бы невозможны. Но так как наибольшей плотности вода достигает при 4 °C, то перемещение ее слоев, вызываемое охлаждением, заканчивается при достижении этой температуры. При дальнейшем понижении температуры охлажденный слой, обладающий меньшей плотностью, остается на поверхности, замерзает и тем самым защищает лежащие ниже слои от дальнейшего охлаждения и замерзания.

Большое значение в жизни природы имеет и тот факт, что вода обладает аномально высокой теплоемкостью [4,18 Дж/(г · К)][1]. Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету также медленно нагревается, являясь таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

В связи с тем, что при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, давление понижает температуру плавления льда. Это вытекает из принципа Ле Шателье. Действительно, пусть лед и жидкая вода находятся в равновесии при 0 °C. При увеличении давления равновесие, согласно принципу Ле Шателье, сместится в сторону образования той фазы, которая при той же температуре занимает меньший объем. Этой фазой является в данном случае жидкость. Таким образом, возрастание давления при 0 °C вызывает превращение льда в жидкость, а это и означает, что температура плавления льда снижается.

Молекула воды имеет угловое строение; входящие в ее состав ядра образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине — ядро атома кислорода. Межъядерные расстояния O—H составляют 96 пм, расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно 150 пм. Строение воды, природа ковалентной связи O—H и межмолекулярной водородной связи с участием молекул воды нами рассмотрены в гл. 4.

Молекулярная масса парообразной воды равна 18 и отвечает ее простейшей формуле. Однако молекулярная масса жидкой воды, определяемая путем изучения ее растворов в других растворителях, оказывается более высокой. Это свидетельствует о том, что в жидкой воде происходит ассоциация молекул, т. е. соединение их в более сложные агрегаты. Такой вывод подтверждается и аномально высокими значениями температур плавления и кипения воды (см. рис. 4.48). Как уже говорилось, ассоциация молекул воды вызвана образованием между ними водородных связей.

В твердой воде (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды. Схема объемной структуры льда изображена на рис. 7.1.

**Рис. 7.1. Структура льда.**

Образование водородных связей приводит к такому расположению молекул воды, при котором они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы образуют слои, причем каждая из них связана с тремя молекулами, принадлежащими к тому же слою, и с одной — из соседнего слоя. Структура льда принадлежит к наименее плотным структурам, в ней существуют пустоты, размеры которых несколько превышают размеры молекулы $H_2O$.

При плавлении льда его структура разрушается. Но и в жидкой воде сохраняются водородные связи между молекулами: образуются ассоциаты — как бы обломки структуры льда, — состоящие из большего или меньшего числа молекул воды. Однако в отличие от льда каждый ассоциат существует очень короткое

[1] Укажем для сравнения значения удельной теплоемкости некоторых веществ [Дж/(г·К)]: песок 0,79, известняк 0,88, хлорид натрия 0,88, глицерин 2,43, этиловый спирт 2,85.



время: постоянно происходит разрушение одних и образование других ассоциатов. В пустотах таких «ледяных» ассоциатов могут размещаться одиночные молекулы воды; при этом упаковка молекул воды становится более плотной. Именно поэтому при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, а ее плотность возрастает.

По мере нагревания воды обломков структуры льда в ней становится все меньше, что приводит к дальнейшему повышению плотности воды. В интервале температур от 0 до 4 °C этот эффект преобладает над тепловым расширением, так что плотность воды продолжает возрастать. Однако при нагревании выше 4 °C преобладает влияние усиления теплового движения молекул и плотность воды уменьшается. Поэтому при 4 °C вода обладает максимальной плотностью.

При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей. Этим объясняется высокая теплоемкость воды.

Водородные связи между молекулами воды полностью разрываются только при переходе воды в пар.

**7.1.3. *Диаграмма состояния воды.*** *Диаграмма состояния* (или *фазовая диаграмма*) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное и т. д.). Диаграммы состояния широко применяются в химии. Для однокомпонентных систем обычно используются диаграммы состояния, показывающие зависимость фазовых превращений от температуры и давления; они называются *диаграммами состояния в координатах p—T*.

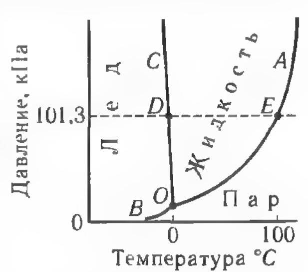



**Рис. 7.2. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.**

На рис. 7.2 приведена в схематической форме (без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамически устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару.

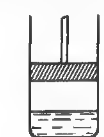


**Рис. 7.3. Цилиндр с водой, находящейся в равновесии с водяным паром.**

Рассмотрим каждую из кривых более подробно. Начнем с кривой $OA$ (рис. 7.2), отделяющей область пара от области жидкого состояния. Представим себе цилиндр, из которого удален воздух, после чего в него введено некоторое количество чистой, свободной от растворенных веществ, в том числе от газов, воды; цилиндр снабжен поршнем, который закреплен в некотором положении (рис. 7.3).

Через некоторое время часть воды испарится и над ее поверхностью будет находиться насыщенный пар. Можно измерить его давление и убедиться в том, что оно не изменяется с течением времени и не зависит от положения поршня. Если увеличить температуру всей системы и вновь измерить давление насыщенного пара, то окажется, что оно возросло. Повторяя такие измерения при различных температурах, найдем зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры. Кривая $OA$ представляет собой график этой зависимости: точки кривой показывают те пары значений температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом — сосуществуют. Кривая $OA$ называется кривой равновесия жидкость — пар или *кривой*

*кипения.* В табл. 7.1 приведены значения давления насыщенного водяного пара при нескольких температурах.

*Таблица 7.1. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах*

| $t$, °C | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$, кПа | 0,61 | 1,23 | 2,34 | 4,24 | 7,37 | 12,3 | 19,9 | 31,2 | 47,4 | 101,3 |

Попытаемся осуществить в цилиндре давление, отличное от равновесного, например, меньшее, чем равновесное. Для этого освободим поршень и поднимем его. В первый момент давление в цилиндре, действительно, упадет, но вскоре равновесие восстановится: испарится добавочно некоторое количество воды и давление вновь достигнет равновесного значения. Только тогда, когда вся вода испарится, можно осуществить давление, меньшее, чем равновесное. Отсюда следует, что точкам, лежащим на диаграмме состояния ниже или правее кривой $OA$, отвечает область пара. Если пытаться создать давление, превышающее равновесное, то этого можно достичь, лишь опустив поршень до поверхности воды. Иначе говоря, точкам диаграммы, лежащим выше или левее кривой $OA$, отвечает область жидкого состояния.

До каких пор простираются влево области жидкого и парообразного состояния? Наметим по одной точке в обеих областях и будем двигаться от них горизонтально влево. Этому движению точек на диаграмме отвечает охлаждение жидкости или пара при постоянном давлении. Известно, что если охлаждать воду при нормальном атмосферном давлении, то при достижении 0 °C вода начнет замерзать. Проводя аналогичные опыты при других давлениях, придем к кривой $OC$, отделяющей область жидкой воды от области льда. Эта кривая — кривая равновесия твердое состояние — жидкость, или *кривая плавления*, — показывает те пáры значений температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Двигаясь по горизонтали влево в области пара (в нижней части диаграммы), аналогичным образом придем к кривой $OB$. Это — кривая равновесия твердое состояние — пар, или *кривая сублимации*. Ей отвечают те пáры значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке $O$. Координаты этой точки — это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название *тройной точки.*

Кривая плавления исследована до весьма высоких давлений. В этой области обнаружено несколько модификаций льда (на диаграмме не показаны).

Справа кривая кипения оканчивается в *критической точке.* При температуре, отвечающей этой точке, — *критической температуре* — величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми, так что различие между жидким и парообразным состоянием (граница раздела фаз) исчезает.

При температурах, лежащих выше критической, вещество не может находиться в жидком состоянии (Менделеев, 1860 г).

Критические температура ($t_к$) и давление ($p_к$) для различных веществ различны. Так, для водорода $t_к = -239{,}9$ °C, $p_к = 1{,}30$ МПа, для хлора $t_к = 144$ °C, $p_к = 7{,}71$ МПа, для воды $t_к = 374{,}2$ °C, $p_к = 22{,}12$ МПа.

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления. Это обстоятельство отражается на диаграмме. Кривая плавления $OC$ на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо.



Превращения, происходящие с водой при атмосферном давлении, отражаются на диаграмме точками или отрезками, расположенными на горизонтали, отвечающей 101,3 кПа. Так, плавление льда или кристаллизация воды отвечает точке $D$ (рис. 7.2), кипение воды — точке $E$, нагревание или охлаждение воды — отрезку $DE$ и т. п.

Диаграммы состояния изучены для многих веществ. В принципе, они подобны рассмотренной диаграмме состояния воды. Однако на диаграммах состояния различных веществ могут быть особенности. Так, известны вещества, тройная точка которых лежит при давлении, превышающем атмосферное. В этом случае нагревание кристаллов при атмосферном давлении приводит не к плавлению этого вещества, а к его сублимации — превращению твердой фазы непосредственно в газообразную.

**7.1.4.** ***Химические свойства воды.*** Молекулы воды отличаются большой устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах выше 1000 °C водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2\,.$$

Процесс разложения вещества в результате его нагревания называется *термической диссоциацией.* Термическая диссоциация воды протекает с поглощением теплоты. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Однако даже при 2000 °C степень термической диссоциации воды не превышает 2%, т. е. равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации — водородом и кислородом — все еще остается сдвинутым в сторону воды. При охлаждении же ниже 1000 °C равновесие практически полностью сдвигается в этом направлении.

Для определения степени термической диссоциации вещества применяют различные методы. Один из них основан на так называемом «замораживании равновесия». Если образовавшиеся при высокой температуре продукты диссоциации быстро охладить, то равновесие не успевает сразу сместиться, а затем уже не смещается ввиду крайне малой скорости реакции при низкой температуре. Таким образом сохраняется соотношение между веществами, существовавшее при высокой температуре. Это соотношение может быть определено путем анализа.

Вода — весьма реакционноспособное вещество. Оксиды многих металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; некоторые соли образуют с водой кристаллогидраты; наиболее активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода. Вода является жестким донором электронов в химических реакциях с донорно-акцепторным взаимодействием реагентов (табл. 6.2) и часто выступает активным реагентом в реакциях, контролируемых зарядом (разд. 6.2.2).

Вода обладает также каталитической способностью. В отсутствие следов влаги практически не протекают некоторые обычные реакции; например, хлор не взаимодействует с металлами, фтороводород не разъедает стекло, натрий не окисляется в атмосфере воздуха.

Вода способна соединяться с рядом веществ, находящихся при обычных условиях в газообразном состоянии, образуя при этом так называемые гидраты газов. Примерами могут служить соединения $Xe \cdot 6H_2O$, $Cl_2 \cdot 8H_2O$, $C_2H_6 \cdot 6H_2O$, $C_3H_8 \cdot 17H_2O$, которые выпадают в виде кристаллов при температурах от 0 до 24 °C (обычно при повышенном давлении соответствующего газа). Подобные соединения возникают в результате заполнения молекулами газа («гостя») межмолекулярных полостей, имеющихся в структуре воды («хозяина»); они называются *соединениями включения* или *клатратами.*

В клатратных соединениях между молекулами «гостя» и «хозяина» образуются лишь слабые межмолекулярные связи: включенная молекула не может

покинуть своего места в полости кристалла преимущественно из-за пространственных затруднений. Поэтому клатраты — малоустойчивые соединения, которые могут существовать лишь при сравнительно низких температурах.

Клатраты используют для разделения углеводородов и благородных газов. В последнее время образование и разрушение клатратов газов (пропана и некоторых других) успешно применяется для обессоливания воды. Нагнетая в соленую воду при повышенном давлении соответствующий газ, получают льдоподобные кристаллы клатратов, а соли остаются в растворе. Похожую на снег массу кристаллов отделяют от маточного раствора и промывают. Затем при некотором повышении температуры или уменьшении давления клатраты разлагаются, образуя пресную воду и исходный газ, который вновь используется для получения клатрата. Высокая экономичность и сравнительно мягкие условия осуществления этого процесса делают его перспективным в качестве промышленного метода опреснения морской воды.

**Тяжелая вода**. При электролизе обычной воды, содержащей наряду с молекулами $H_2O$ также незначительное количество молекул $D_2O$, образованных тяжелым изотопом водорода, разложению подвергаются преимущественно молекулы $H_2O$. Поэтому при длительном электролизе воды остаток постепенно обогащается молекулами $D_2O$. Из такого остатка после многократного повторения электролиза можно выделить воду, состоящую почти на 100% из молекул $D_2O$ и получившей название тяжелой воды.

По своим свойствам тяжелая вода заметно отличается от обычной воды (табл. 7.2). Реакции с тяжелой водой протекают медленнее, чем с обычной. Тяжелую воду применяют в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

*Таблица 7.2. Некоторые константы обычной и тяжелой воды*

| Константа | $H_2O$ | $D_2O$ |
|---|---|---|
| Молекулярная масса | 18 | 20 |
| Температура плавления, °C | 0 | 3,8 |
| Температура кипения, °C | 100 | 101,4 |
| Плотность при 25 °C, г/см$^3$ | 0,9971 | 1,1042 |
| Температура максимальной плотности, °C | 4 | 11,6 |

## 7.2. Растворы

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т. д.). Производства, в основе которых лежат химические процессы, обычно связаны с использованием растворов.

**7.2.1.** ***Характеристика растворов. Процесс растворения.*** *Раствором* называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Наиболее важный вид растворов — жидкие растворы, рассмотрению которых и посвящается настоящий раздел.

Всякий раствор состоит из растворенных веществ и *растворителя*, т. е. среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем, конечно, является вода). Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.



Однородность растворов делает их очень сходными с химическими соединениями. Выделение теплоты при растворении некоторых веществ тоже указывает на химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав раствора может изменяться в широких пределах. Кроме того, в свойствах раствора можно обнаружить многие свойства его отдельных компонентов, чего не наблюдается в случае химического соединения. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, но от последних они резко отличаются своей однородностью. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

Растворение кристалла в жидкости протекает следующим образом. Когда вносят кристалл в жидкость, в которой он может растворяться, от поверхности его отрываются отдельные молекулы. Последние благодаря диффузии равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности твердого тела вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой, — притяжением со стороны молекул растворителя. Этот процесс должен был бы продолжаться до полного растворения любого количества кристаллов, если бы одновременно не происходил обратный процесс — кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще нерастворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Понятно, что выделение молекул из раствора будет идти тем быстрее, чем выше их концентрация в растворе. А так как последняя по мере растворения вещества увеличивается, то, наконец, наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации. Тогда устанавливается динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько же молекул растворяется, сколько и выделяется из раствора. Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом, называется *насыщенным раствором.*

**7.2.2.** ***Способы выражения состава растворов.*** Насыщенные растворы применяют сравнительно редко. В большинстве случаев пользуются *ненасыщенными* растворами, содержащими меньше растворенного вещества, чем его содержит при данной температуре насыщенный раствор. При этом растворы с низким содержанием растворенного вещества называются *разбавленными*, с высоким — *концентрированными.*

Рекомендуется использовать следующие обозначения параметров раствора, растворителя и растворенного вещества: $m_p$ — масса раствора, $V_p$ — объем раствора, $\rho_p$ — плотность раствора, $m_s$ — масса растворителя, $V_s$ — объем растворителя, $\rho_s$ — плотность растворителя, $m_B$ — масса растворенного вещества, $n_B$ — количество растворенного вещества, $n_{эк}$ (B) — количество эквивалентов растворенного вещества.

Взаимный пересчет параметров раствора, растворителя и растворенного вещества проводят с учетом следующих соотношений:

$$\rho_p = m_p/V_p, \qquad \rho_s = m_s/V_s\,,$$

$$m_p = m_s + m_B\,,$$

$$V_p \neq V_s + V_B, \qquad V_{p(2)} \neq V_{p(1)} + V_s\,,$$

$$n_B = m_B/M_B, \qquad n(B) = m_B/M_{эк}(B), \qquad n_{эк}(B) = z_B \cdot n_B\,,$$

где $M_B$ — молярная масса вещества; $M_{эк}$(B) — молярная масса эквивалентов вещества; $n_B$ — количество вещества; $n_{эк}$(B) — количество вещества эквивалентов; $z_B$ — эквивалентное число вещества; $m_B$, $m_s$ и $m_p$ — массы вещества, растворителя и раствора, соответственно; $V_B$, $V_s$, $V_p$, $V_{p(1)}$ и $V_{p(2)}$ — объемы

вещества, растворителя, раствора, конкретно первого раствора и второго раствора, соответственно.

Состав раствора (и, в частности, содержание в нем растворенного вещества) может выражаться разными способами — как с помощью безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные величины — *концентрации*. В химической практике наиболее употребительны следующие величины, выражающие содержание растворенного вещества в растворе:

1. *Массовая доля растворенного вещества* B — *отношение* (обычно — процентное) *массы растворенного вещества к массе раствора*:

$$\omega_{\text{B}} = m_{\text{B}}/m_{\text{p}} \text{ или } w_{\text{B}} = 100\, m_{\text{B}}/m_{\text{p}} \quad (\%) .$$

Например, 15%-ный (масс.) водный раствор хлорида натрия — это такой раствор, в 100 единицах массы которого содержится 15 единиц массы NaCl и 85 единиц массы воды.

2. *Молярная доля растворенного вещества* B — *отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор, включая растворитель*:

$$x_{\text{B}} = n_{\text{B}}/\sum n_i .$$

Сумма молярных долей всех веществ равна единице. В случае раствора одного вещества в другом молярная доля растворенного вещества равна

$$x_{\text{B}} = n_{\text{B}}/(n_{\text{B}} + n_s),$$

а молярная доля растворителя ($x_s$)

$$x_s = n_s/(n_{\text{B}} + n_s),$$

где $n_s$ — количество вещества растворителя.

3. *Молярная концентрация вещества* B, или концентрация количества вещества — *отношение количества растворенного вещества к объему раствора*:

$$c_{\text{B}} = n_{\text{B}}/V_{\text{p}} .$$

Удобно пользоваться сокращенной формой записи единицы молярной концентрации $M \equiv$ моль/л. Так, $2M$ $H_2SO_4$ означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 моля серной кислоты, т. е. $c_{\text{B}} = 2$ моль/л.

4. *Моляльность вещества в растворе — отношение количества растворенного вещества к массе растворителя*:

$$c_m(\text{B}) = n_{\text{B}}/m_s .$$

Единица моляльной концентрации — моль/кг. Так, для раствора серной кислоты запись $c_m(\text{B}) = 2$ моль/кг ($H_2O$) означает, что в этом растворе на каждый килограмм растворителя (воды) приходится 2 моля $H_2SO_4$. Моляльность вещества в растворе в отличие от его молярности не изменяется при изменении температуры.

5. *Молярная концентрация эквивалентов вещества* B — *отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора*:

$$c_{\text{эк}}(\text{B}) = n_{\text{эк}}(\text{B})/V_{\text{p}} .$$

Сокращенное обозначение единицы молярной концентрации эквивалентов растворенного вещества н $\equiv$ моль/л. Так, 2н $H_2SO_4$ означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 молярных массы эквивалентов серной кислоты.

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена молярной концентрацией эквивалентов, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть $V_1$ л раствора вещества 1 с концентрацией $c_{\text{эк}}(\text{B})_1$ реагирует с $V_2$ л



раствора вещества 2 с концентрацией $c_{\text{эк}}(\text{B})_2$. Это означает, что в реакцию вступило $c_{\text{эк}}(\text{B})_1 V_1$ эквивалентов вещества 1 и $c_{\text{эк}}(\text{B})_2 V_2$ эквивалентов вещества 2. Но вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно,

$$c_{\text{эк}}(\text{B})_1 V_1 = c_{\text{эк}}(\text{B})_2 V_2$$

или

$$V_1/V_2 = c_{\text{эк}}(\text{B})_2/c_{\text{эк}}(\text{B})_1 .$$

Таким образом, ***объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалентов.***

На основании этой зависимости можно не только вычислять требуемые для проведения реакций объемы растворов, но и обратно, по объемам затраченных на реакцию растворов находить их концентрации.

**Пример 1.** Сколько миллилитров 0,3 н раствора хлорида натрия надо прибавить к 150 мл 0,16 н раствора нитрата серебра, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлорида серебра?

Подставляя данные задачи в последнее уравнение, получим:

$$150/V_2 = 0{,}3/0{,}16, \text{ откуда } V_2 = (0{,}16) \cdot 150/0{,}3 = 80 \text{ мл.}$$

**Пример 2.** Для нейтрализации 40 мл раствора серной кислоты потребовалось прибавить к ним 24 мл 0,2 н раствора щелочи. Определить молярную концентрацию эквивалентов взятого раствора $H_2SO_4$.

Обозначив неизвестную концентрацию раствора серной кислоты через $x$, получим:

$$40 : 24 = 0{,}2 : x, \text{ откуда } x = 24 \cdot 0{,}2/40 = 0{,}12 \text{ н} .$$

**7.2.3. *Гидраты и кристаллогидраты.*** Большинство веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, растворяются в жидкостях с поглощением теплоты. Однако при растворении в воде гидроксида натрия, карбоната калия, безводного сульфата меди и многих других веществ происходит заметное повышение температуры. Выделяется теплота также при растворении в воде некоторых жидкостей и всех газов.

***Изменение энтальпии при растворении одного моля вещества, называется энтальпией растворения этого вещества.***

Энтальпия растворения имеет отрицательное значение, если при растворении теплота выделяется, и положительное — при поглощении теплоты. Например, энтальпия растворения нитрата аммония равна +26,4 кДж/моль, гидроксида калия −55,6 кДж/моль[2)].

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом резко увеличивается число микросостояний системы. Поэтому, несмотря на эндотермичность растворения большинства кристаллов, изменение энергии Гиббса системы при растворении отрицательно и процесс протекает самопроизвольно.

При растворении кристаллов происходит их разрушение, что требует затраты энергии. Поэтому растворение должно было бы сопровождаться поглощением теплоты. Если же наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то взаимодействие между растворителем и растворенным веществом, при котором выделяется в виде

---

[2)] Значения энтальпий растворения изменяются в зависимости от количества взятого растворителя и температуры, при которой происходит растворение. Приведенные величины относятся к температуре 18–20 °С и большому количеству воды (1 моль растворяемого вещества на 200—800 моль воды).

теплоты больше энергии, чем ее расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, в настоящее время установлено, что при растворении многих веществ их молекулы (или ионы) связываются с молекулами растворителя, образуя соединения, называемые *сольватами* (от латинского *solvere* — растворять); этот процесс называется *сольватацией*. В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются *гидратами*, а самый процесс их образования — *гидратацией*.

В зависимости от природы растворенного вещества, сольваты могут образовываться различными путями. Так, при растворении веществ с ионной структурой молекулы растворителя удерживаются около иона силами электростатического притяжения. В этом случае говорят о ион-дипольном взаимодействии. Кроме того, может иметь место донорно-акцепторное взаимодействие. Здесь ионы растворенного вещества обычно выступают в качестве акцепторов, а молекулы растворителя — в качестве доноров электронных пар. Ясно, что в таком взаимодействии могут участвовать растворители, молекулы которых обладают неподеленными электронными парами (например, вода, аммиак).

При растворении веществ с молекулярной структурой сольваты образуются вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Диполи растворенного вещества могут быть при этом постоянными (у веществ с полярными молекулами) или наведенными (у веществ с неполярными молекулами).

Предположение о существовании в водных растворах гидратов высказано и обосновано Д. И. Менделеевым, который считал, что растворение — не только физический, но и химический процесс, что вещества, растворяющиеся в воде, образуют с ней соединения. Об этом свидетельствует прежде всего изучение энтальпий растворения. Подтверждением химизма процесса растворения является и тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в виде кристаллов, содержащих так называемую кристаллизационную воду, причем на каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды.

Гидраты, как правило, нестойкие соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидраты настолько прочны, что при выделении растворенного вещества из раствора вода входит в состав его кристаллов. Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются *кристаллогидратами*, а содержащаяся в них вода — *кристаллизационной*.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сульфата меди (медный купорос), содержащий на один моль $CuSO_4$ пять молей воды, изображается формулой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; кристаллогидрат сульфата натрия (глауберова соль) — формулой $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в кристаллогидратах различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, прозрачные кристаллы соды ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) легко «выветриваются», — теряя кристаллизационную воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание, а от кристаллогидрата хлорида алюминия, например, — $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ — ни какими путями не удается удалить воду, что бы получить безводную соль.

Процесс образования гидратов протекает с выделением теплоты. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта разрушения кристаллической решетки твердого растворяемого вещества (отрыва от нее частиц и перевода их в раствор) и теплового эффекта гидратации. Поскольку первый из этих процессов эндотермичен, а второй экзотермичен, то общий тепловой эффект процесса растворения, равный алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов, может быть как положительным, так и отрицательным.



***Учитывая образование сольватов, растворы следует рассматривать как химические соединения.***

**7.2.4.** ***Растворимость.*** Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества при данных условиях служит содержание его в насыщенном растворе.* Поэтому численно растворимость может быть выражена теми же способами, что и состав, например, процентным отношением массы растворенного вещества к массе насыщенного раствора или количеством растворенного вещества, содержащимся в 1 л насыщенного раствора. Часто растворимость выражают также числом единиц массы безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 единиц массы растворителя; иногда выраженную этим способом растворимость называют *коэффициентом растворимости*.

Растворимость различных веществ в воде изменяется в широких пределах. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество принято называть хорошо растворимым; если растворяется менее 1 г вещества — малорастворимым и, наконец, практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества.

Обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные вещества — в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод). Это подтверждает известное правило: «подобное растворяется в подобном».

Растворение большинства твердых тел сопровождается поглощением теплоты. Это объясняется затратой значительного количества энергии на разрушение кристаллической решетки твердого тела, что обычно не полностью компенсируется энергией, выделяющейся при образовании гидратов (сольватов). Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию между веществом в кристаллическом состоянии и его насыщенным раствором

$$\text{Кристалл} + \text{Растворитель} \rightleftarrows \text{Насыщенный раствор}, \ \Delta H$$

приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры должно приводить к увеличению его растворимости. Если же, однако, энергия гидратации (сольватации) достаточно велика, чтобы образование раствора сопровождалось выделением энергии, растворимость с ростом температуры понижается. Это происходит, например, при растворении в воде щелочей, многих солей лития, магния, алюминия.

Зависимость между растворимостью и температурой очень удобно изображать графически — в виде кривых растворимости. Для построения кривой растворимости откладывают на горизонтальной оси температуру, а на вертикальной — растворимость вещества при соответствующей температуре.

На рис. 7.4 приведено несколько характерных кривых растворимости. Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости нитратов калия, свинца, серебра показывают, что с повышением температуры растворимость этих веществ сильно возрастает. Растворимость хлорида натрия лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, что показывает почти горизонтальная кривая растворимости этой соли. Более сложный вид имеет кривая растворимости сульфата натрия (рис. 7.5). До 32 °C эта кривая круто поднимается, что указывает на быстрое увеличение растворимости. При 32 °C происходит резкий излом

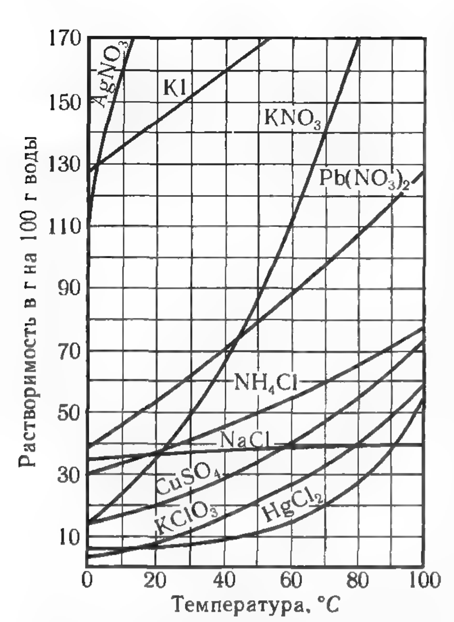



**Рис. 7.4. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.**

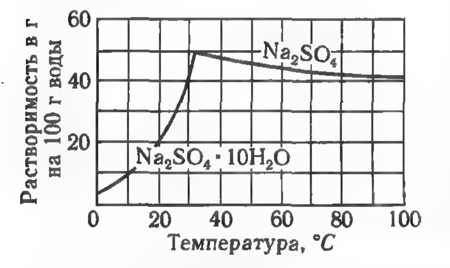



**Рис. 7.5. Зависимость растворимости сульфата натрия в воде от температуры.**

кривой, после чего она идет несколько вниз. Следовательно, сульфат натрия обладает наибольшей растворимостью при 32 °С. Наличие максимума на кривой растворимости сульфата натрия объясняется тем, что ниже 32 °С в равновесии с насыщенным раствором находится кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, растворение которого сопровождается поглощением теплоты; но при более высоких температурах твердая фаза, находящаяся в равновесии с насыщенным раствором, представляет собой безводную соль $Na_2SO_4$, растворяющуюся с выделением теплоты.

При растворении твердых тел в воде объем системы обычно изменяется незначительно. Поэтому растворимость веществ, находящихся в твердом состоянии, практически не зависит от давления.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, т. е. смешиваются друг с другом в любых пропорциях, как, например, спирт и вода, другие — взаимно растворяются лишь до известного предела. Так, если взболтать диэтиловый эфир с водой, то образуются два слоя: верхний представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний — насыщенный раствор эфира в воде. В большинстве подобных случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

Температура, при которой ограниченная взаимная растворимость жидкостей переходит в неограниченную, называется *критической температурой растворения*. Так, при температуре ниже 66,4 °С фенол ограниченно растворим в воде, а вода ограниченно растворима в феноле. Температура 66,4 °С — критическая температура растворения для системы вода — фенол: начиная с этой температуры, обе жидкости неограниченно растворимы друг в друге.

Как и в случае растворения твердых тел, взаимное растворение жидкостей обычно не сопровождается значительным изменением объема. Поэтому взаимная растворимость жидкостей мало зависит от давления и заметно возрастает лишь при очень высоких давлениях (порядка тысяч атмосфер).

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, ввести третье вещество, способное растворяться в каждой из этих жидкостей, то растворенное вещество будет распределяться между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них. Отсюда вытекает *закон распределения*, согласно которому



*вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной температуре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества:*

$$K_D(\text{B}) = c_{1\,\text{B}}/c_{2\,\text{B}},$$

где $c_{1\,\text{B}}$ и $c_{2\text{B}}$ — концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях; $K_D(\text{B})$ — *константа распределения вещества* B *между двумя несмешивающимися жидкими фазами.*

Так, константа распределения йода между хлороформом и водой равна 130. Если к воде, содержащей растворенный йод, добавить не смешивающийся с нею хлороформ, взболтать эту систему и дать ей отстояться, то после установления равновесия концентрация йода в хлороформе окажется в 130 раз более высокой, чем в воде, независимо от общего количества растворенного йода. Таким образом с помощью хлороформа можно извлечь (*экстрагировать*) из воды преобладающую часть растворенного в ней йода. Такой, основанный на законе распределения способ извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя, не смешивающегося с первым, называется *экстракцией* и широко применяется.

Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс. Поэтому растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Если оставить в теплом помещении стакан с холодной водой, то внутренние стенки его покрываются пузырьками газа — это воздух, который был растворен в воде, выделяется из нее вследствие нагревания. Кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух.

Однако растворение газов в органических жидкостях нередко сопровождается поглощением теплоты; в подобных случаях с ростом температуры растворимость газа увеличивается. Поглощение теплоты в данном случае происходит из-за того, что энергия межмолекулярного притяжения между молекулами растворителя оказывается по модулю больше, чем энергия притяжения между молекулами газа и растворителя в растворе. Растворение происходит за счет увеличения энтропии системы, а молекулы газа, «внедряясь» между молекулами растворителя, затрачивают энергию на разрыв сил сцепления молекул жидкости между собой. Такие процессы возможны между веществами, резко отличающимися по своей природе: неполярным газом и полярной жидкостью и т. п.

При растворении газа в жидкости устанавливается равновесие:

$$\textit{Газ} + \textit{Жидкость} \rightleftarrows \textit{Насыщенный раствор газа в жидкости}$$

При этом объем системы существенно уменьшается. Следовательно, повышение давления должно приводить к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению растворимости газа.

К этому же выводу можно прийти, исходя из динамического характера равновесия между газом и его раствором в жидкости. Молекулы газа, находящиеся над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в жидкости со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы в свою очередь время от времени ударяются о поверхность жидкости изнутри и вылетают наружу. По мере того как в результате растворения концентрация растворенных молекул будет увеличиваться, скорость их выделения, т. е. число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока, наконец, не сравняется со скоростью растворения. В результате установится состояние равновесия, т. е. жидкость станет насыщенной газом.

Если теперь увеличить давление газа, например, в 2 раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и

скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул, очевидно, тоже должна увеличиться вдвое. Таким образом, приходим к выводу, который известен под названием *закона Генри* и может быть выражен уравнением

$$\omega_{\mathrm{B}} = k \cdot p,$$

где $\omega_{\mathrm{B}}$ — массовая доля газа в насыщенном растворе [3]; $p$ — парциальное давление; $k$ — коэффициент пропорциональности, называемый *константой Генри*.

Закон Генри звучит так:

*масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.*

Отметим важное следствие закона Генри. Пусть при данном давлении в некотором объеме жидкости растворяется один объем газа, содержащий $m$ г этого газа. Не меняя температуры, увеличим давление в $n$ раз. При этом, согласно объединенному закону газового состояния, объем, занимаемый газом, уменьшится в $n$ раз; следовательно, масса газа, содержащегося в единице объема, возрастет в $n$ раз и составит $nm$ г. С другой стороны, в соответствии с законом Генри масса газа, растворяющегося в определенном объеме жидкости, также возрастет в $n$ раз, т. е. также станет равна $nm$ г. Иначе говоря, в данном объеме жидкости по-прежнему будет растворяться один объем газа.

Следовательно, *объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его парциального давления.* Именно поэтому растворимость газов обычно выражают, указывая объем газа, растворяющийся в определенном объеме (например, 100 мл) растворителя.

Растворимость некоторых газов в воде при 0 и при 20 °С приведена в табл. 7.3.

*Таблица 7.3. Растворимость газов в воде, мл/100 мл воды*

| Газ | Температура | | Газ | Температура | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 °С | 20 °С | | 0 °С | 20 °С |
| Водород | 2,15 | 1,8 | Метан | 5,5 | 3,3 |
| Азот | 2,35 | 1,5 | Диоксид углерода | 171 | 87,8 |
| Кислород | 4,9 | 3,1 | Хлор | 461 | 236 |

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением. Это необходимо учитывать при расчете растворимости газов, находящихся в смеси с другими газами.

Газы подчиняются закону Генри при не очень высоких давлениях и притом лишь в случае, когда они не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. При высоких давлениях, когда поведение всех газов заметно отличается от идеального, отклонение от закона Генри наблюдается и в случае газов, химически не взаимодействующих с растворителем.

**7.2.5.** ***Пересыщенные растворы.*** Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обычно выделяется. Однако, если производить охлаждение осторожно и медленно, защитив при этом раствор от возможности попадания в него частиц растворенного вещества извне, то выделения его из раствора может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Такие растворы были названы

[3] Для ненасыщенных растворов предпочтительнее применять массовые концентрации веществ, т. е. относящиеся к единице массы раствора или растворителя. Это связано с тем, что такие концентрации не зависят от температуры и от изменения объемов, а образование растворов всегда сопровождается изменениями этих параметров.



*пересыщенными* (Т. Е. Ловиц, 1794 г.). В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы и через короткое время весь избыток растворенного вещества выкристаллизовывается. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При кристаллизации выделяется значительное количество теплоты, так что сосуд с раствором заметно нагревается. Очень легко образуют пересыщенные растворы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (тиосульфат натрия).

Из сказанного следует, что пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами, способными к существованию только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества. Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов, так называемых *центров кристаллизации*, от которых кристаллизация распространяется на всю массу раствора.

**7.2.6.** ***Осмос.*** Как уже говорилось, раствор представляет собой гомогенную систему. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например, сахара, а поверх него осторожно налить слой более разбавленного раствора сахара, то вначале сахар и вода будут распределены в объеме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахара и воды вновь равномерно распределятся по всему объему жидкости. Это происходит потому, что молекулы сахара, беспорядочно двигаясь, проникают как из концентрированного раствора в разбавленный, так и в обратном направлении; но при этом в течение любого промежутка времени из более концентрированного раствора в менее концентрированный переходит больше молекул сахара, чем из разбавленного раствора в концентрированный. Точно так же молекулы воды движутся в различных направлениях, но при этом из разбавленного раствора, более богатого водой, в концентрированный раствор переходит больше молекул воды, чем за то же время переносится в обратном направлении. Таким образом возникает направленное перемещение сахара из концентрированного раствора в разбавленный, а воды — из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится при этом туда, где его концентрация меньше. Такой самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется *диффузией.*

В ходе диффузии некоторая первоначальная упорядоченность в распределении веществ (высокая концентрация вещества в одной части системы и низкая — в другой) сменяется полной беспорядочностью их распределения. При этом энтропия системы возрастает. Когда концентрация раствора во всем его объеме выравнивается, энтропия достигает максимума и диффузия прекращается.

Диффузию можно наблюдать, если налить в стеклянный цилиндр какой-либо окрашенный раствор, например, раствор $KMnO_4$, а сверху него осторожно, чтобы не вызвать перемешивания, добавить воды. Вначале будет заметна резкая граница, но постепенно она будет размываться; через некоторое время растворенное вещество равномерно распределится по всему объему раствора и вся жидкость примет один и тот же цвет.

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется встречной или двусторонней диффузией. Иначе будет обстоять дело, если между

двумя растворами поместить перегородку, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество — не может. Такие перегородки, получившие название *полупроницаемых*, существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Например, если пропитать глиняный пористый цилиндр раствором медного купороса, а затем погрузить его в раствор гексацианоферрата (II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$), то в порах цилиндра осядет гексацианоферрат (II) меди. Обработанный таким образом цилиндр обладает свойствами полупроницаемой перегородки; через его стенки могут проходить молекулы воды, но для молекул растворенного вещества они непроницаемы.

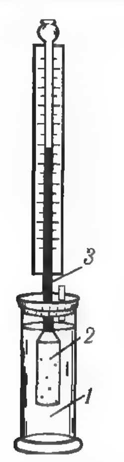



**Рис. 7.6. Схема прибора для измерения осмотического давления:** *1* — сосуд с водой; *2* — сосуд с полупроницаемыми стенками; *3* — трубка.

Если в такой цилиндр налить раствор какого-либо вещества, например, сахара, и погрузить цилиндр в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды. Последние в большем числе диффундируют в раствор, чем обратно, поэтому объем раствора будет постепенно увеличиваться, а концентрация сахара в нем уменьшаться. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

***Осмос — переход растворителя из менее концентрированного раствора в более концентрированный раствор вещества.***

В качестве полупроницаемых перегородок часто используют клеточные перегородки растительного и животного происхождения. Такие тонкие пленки, проницаемые для растворителя и непроницаемые для растворенного вещества, называются *полупроницаемыми мембранами*.

Возьмем сосуд *2* с полупроницаемыми стенками, переходящий вверху в узкую вертикальную трубку *3* (рис. 7.6). Наполним его раствором сахара и погрузим в сосуд *1* с водой. Вследствие осмоса объем раствора будет постепенно увеличиваться и раствор начнет заполнять вертикальную трубку. По мере поднятия уровня раствора в трубке будет создаваться избыточное давление водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор. Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится — наступит равновесие. Гидростатическое давление станет равным тому давлению, которое служит количественной характеристикой осмоса, — *осмотическому давлению раствора*. Измеряя гидростатическое давление при таком равновесии, можно тем самым определить величину осмотического давления[4].

При измерениях осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. Для растворов неэлектролитов невысоких концентраций зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\pi = c_{\text{B}} RT\,.$$

---

[4] Измеренное таким способом осмотическое давление относится не к исходному раствору, а к раствору, несколько разбавленному водой в результате протекавшего в ходе опыта осмоса. Однако при большом объеме раствора и малом диаметре трубки это разбавление незначительно изменяет концентрацию исходного раствора.



Здесь $\pi$ — осмотическое давление раствора, кПа; $c_{\text{B}}$ — его молярная концентрация, моль/л; $R$ — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); $T$ — абсолютная температура раствора.

Молярность раствора $c_{\text{B}}$ представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора $V$ (л)

$$c_{\text{B}} = n_{\text{B}}/V_{\text{p}},$$

а количество вещества равно его массе $m_{\text{B}}$, деленной на молярную массу $M_{\text{B}}$. Отсюда для молярности раствора получаем:

$$c_{\text{B}} = m_{\text{B}}/(M_{\text{B}}V_{\text{p}})\,.$$

Подставляя это значение $c_{\text{B}}$ в уравнение Вант-Гоффа, найдем:

$$\pi V_{\text{p}} = m_{\text{B}}RT/M_{\text{B}}.$$

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона—Менделеева. В определении осмотического давления есть и другая аналогия с давлением газа. Мы знаем, что 1 моль вещества в газообразном состоянии при температуре 0 °С и давлении 101,3 кПа занимает объем 22,4 л. Аналогично, можно утверждать, что 1 моль вещества, растворенный в 22,4 л растворителя при 0 °С развивает осмотическое давление 101,3 кПа. Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу (а значит, и относительную молекулярную массу) растворенного вещества.

**Пример.** Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 3 г сахара, при 12 °С равно 83,14 кПа. Определить относительную молекулярную массу сахара.

Подставляя данные в последнее уравнение, получаем

$$83{,}14 \cdot 0{,}25 = 3 \cdot 8{,}314 \cdot (273 + 12)/M_{\text{B}},$$

откуда $M_{\text{B}} = 342$ г/моль. Относительная молекулярная масса сахара равна 342.

Явления осмоса играют очень важную роль в жизни животных и растительных организмов. Оболочки клеток представляют собой перепонки, легко проницаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных во внутриклеточной жидкости. Проникая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растения, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов, обладают упругостью. Если срезать растение, то вследствие испарения воды объем внутриклеточной жидкости уменьшается, оболочки клеток опадают, становятся дряблыми — растение вянет. Но стоит только начавшее вянуть растение поставить в воду, как начинается осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид.

Клеточный сок растений характеризуется осмотическим давлением от 5 до 10 атм. Солончаковые почвы развивают осмотическое давление 12,5 атм, а чернозем — всего лишь 2,5 атм. Плазматическая мембрана клеток играет роль полупроницаемой мембраны. Поскольку солончаковая почва содержит более концентрированные растворы солей (имеет большое осмотическое давление), то вода покидает клетки растения. В результате цитоплазма клетки отслаивается, а растение погибает. На черноземе картина иная — вода из почвы поступает в клетку и разбавляет теперь уже более концентрированный раствор в клетке. Растение хорошо впитывает влагу и развивается. Однако, если испарение и расход влаги недостаточны (длительное время стоит сырая и холодная погода), то при избытке влаги клетка растения может лопнуть.

Если к раствору, отделенному от воды полупроницаемой перегородкой, приложить внешнее давление, равное осмотическому давлению раствора, то, как уже

говорилось, осмос прекратится. Если же приложенное внешнее давление превысит осмотическое, то диффузия воды будет преимущественно происходить из раствора в водную фазу, т. е. в направлении, противоположном направлению переноса воды при осмосе. Такое явление получило название *обратного осмоса*.

В настоящее время обратный осмос применяется для опреснения морской воды и очистки сточных вод. Солевой раствор (например, морскую воду) отделяют полупроницаемой мембраной от пресной воды и подвергают давлению более высокому, чем осмотическое давление раствора. В результате часть содержащейся в растворе воды «вытесняется» в фазу пресной воды, а концентрация солей в оставшемся растворе повышается. Концентрированный солевой раствор периодически заменяют свежими порциями подлежащей опреснению воды.

**7.2.7.** ***Давление пара растворов.*** При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью — величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. *Таким образом, давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*. Разность между этими величинами принято называть *понижением давления пара* над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется *относительным понижением давления пара* над раствором.

Обозначим давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем через $p_0$, а над раствором через $p$. Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять собою дробь:

$$(p_0 - p)/p_0.$$

При изучении растворов различных нелетучих[5] жидкостей и веществ в твердом состоянии был установлен закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией (Ф. М. Рауль, 1887 г.):

*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$(p_0 - p)/p_0 = x_B.$$

Здесь $x_B$ — молярная доля растворенного вещества.

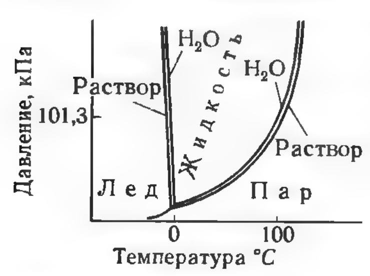



**Рис. 7.7. Диаграмма состояния воды и водного раствора нелетучего вещества.**

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье. Представим себе равновесие между жидкостью, например, водой и ее паром. Это равновесие, которому отвечает определенное давление насыщенного пара, можно выразить уравнением

$$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H_2O_{(г)}.$$

Если теперь растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, — конденсация пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

[5] В случае растворов летучих веществ закономерности носят более сложный характер, поскольку над раствором находится смесь паров растворенного вещества и растворителя.



Понижение давления пара над раствором находит отражение на диаграмме состояния. На рис. 7.7 приведена схема диаграммы состояния воды и водного раствора нелетучего вещества.

Согласно закону Рауля, давление водяного пара над водным раствором ниже, чем над водой. Поэтому кривая кипения для раствора лежит ниже, чем для воды. При переходе от воды к раствору изменяется также положение кривой плавления. И кривая кипения, и кривая плавления раствора расположены тем дальше от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор.

**7.2.8.** ***Замерзание и кипение растворов.*** Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления, температура сублимации и т. п.). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при температуре 0 °С и кипит при 100 °С.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания (или температуру плавления твердой фазы, что одно и то же) растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называют *повышением температуры кипения раствора* ($\Delta t_к$). Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора называют *понижением температуры замерзания раствора* ($\Delta t_з$). Обозначая температуры кипения и замерзания раствора $t_к$ и $t_з$, а те же величины для чистого растворителя $t_{ок}$ и $t_{оз}$, имеем:

$$\Delta t_к \equiv t_к - t_{ок}; \qquad \Delta t_з \equiv t_{оз} - t_з.$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов соответствуют принципу Ле Шателье. Рассмотрим в этом плане замерзание раствора. Пусть имеется равновесие между жидкостью и твердой фазой, например, равновесие вода — лед при 0 °С. Его можно выразить уравнением:

$$H_2O_{(к)} \rightleftarrows H_2O_{(ж)}.$$

Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, — плавление льда. Для установления нового равновесия необходимо понизить температуру.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания находят отражение на диаграмме состояния. На рис. 7.8 приведена часть диаграммы состояния воды и раствора — отрезки кривых плавления и кипения в области давлений, близких к нормальному атмосферному давлению (101,3 кПа).

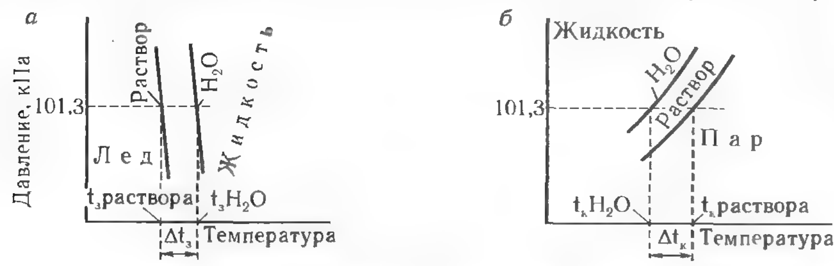



**Рис. 7.8. Часть диаграммы состояния воды и раствора в области давлений, близких к 101,3 кПа:** *а* — кривые плавления; *б* — кривые кипения.

Отрезки пересечены горизонталью, отвечающей давлению 101,3 кПа (масштаб чертежа увеличен по сравнению с рис. 7.2 и 7.7). Видно, что точки пересечения этой горизонтали с кривыми плавления и кипения для воды и для раствора различны. Абсциссы этих точек — температура замерзания и температура кипения — для воды равны 0 и 100 °С, а для раствора они соответственно ниже 0 °С и выше 100 °С. Кривые, отвечающие раствору, тем больше удалены от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор. Поэтому и разность между температурами кипения или замерзания воды и раствора тем больше, чем выше концентрация раствора.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta T_к = Э_T c_m(\mathrm{B}); \qquad \Delta T_з = K_T c_m(\mathrm{B}).$$

Здесь $c_m(\mathrm{B})$ — моляльность; $Э_T$ и $K_T$ — эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая постоянная $K$ равна 1,86, эбулиоскопическая постоянная $Э_T$ равна 0,52. Для бензола $K_T = 5{,}07$; $Э_T = 2{,}6$.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбулиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ. Оба метода широко используются в химии, так как, применяя различные растворители, можно определять молекулярные массы разнообразных веществ.

**Пример.** При растворении 2,76 г глицерина в 200 г воды температура замерзания понизилась на 0,279 градуса. Определить молекулярную массу глицерина.

Находим, сколько граммов глицерина приходится в растворе на 1000 г воды:

$$m = 2{,}76 \cdot 1000/200 = 13{,}8 \text{ г}.$$

Выражаем моляльность раствора через массу глицерина, приходящуюся на 1000 г воды, и его молярную массу ($M_\mathrm{B}$):

$$c_m(\mathrm{B}) = m/M_\mathrm{B} = 13{,}8/M_\mathrm{B}.$$

Подставляем данные в уравнение:

$$\Delta T = K_T c_m(\mathrm{B}); \qquad 0{,}279 = 1{,}86 \cdot 13{,}8/M_\mathrm{B}.$$

Отсюда молярная масса глицерина $M_\mathrm{B} = 92$ г/моль, а молекулярная масса равна 92.

Глава 8

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## 8.1. Особенности растворов солей, кислот и оснований

В главе 7 мы познакомились с законами, которым подчиняются разбавленные растворы. Справедливость этих законов подтверждается результатами многих экспериментов. Однако имеются вещества, растворы которых сильно отклоняются от всех рассмотренных законов. К подобным веществам относятся соли, кислоты и щелочи. Для них осмотическое давление, понижение давления пара, изменения температур кипения и замерзания всегда больше, чем это отвечает концентрации раствора.

Например, понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г NaCl в 100 г воды, почти вдвое превышает $\Delta T_з$, вычисленное по закону Рауля. Во столько же раз и осмотическое давление этого раствора больше теоретической величины.

Как указывалось в главе 7, величина осмотического давления выражается уравнением:

$$\pi = c_\mathrm{B} RT.$$

Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент $i$ (*изотонический*[1] *коэффициент*), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше «нормального»:

$$\pi = i c_\mathrm{B} RT.$$

Коэффициент $i$ определялся для каждого раствора экспериментальным путем, например, по понижению давления пара, или по понижению температуры замерзания, или по повышению температуры кипения.

Обозначим через $\pi'$ осмотическое давление раствора, через $\Delta T'_к$ — повышение температуры кипения, $\Delta T'_з$ — понижение температуры замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через $\pi$, $\Delta T_к$ и $\Delta T_з$ — значения тех же величин, вычисленные теоретически по концентрации раствора. Поскольку и осмотическое давление, и изменения температур замерзания и кипения пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то коэффициент $i$ можно выразить отношениями:

$$i = \pi'/\pi = \Delta T'_к/\Delta T_к = \Delta T'_з/\Delta T_з.$$

Значения коэффициента $i$, найденные Вант-Гоффом для 0,2 н растворов некоторых солей по понижению их температур замерзания, приведены в табл. 8.1.

Данные табл. 8.1 показывают, что коэффициент $i$ для различных солей различен. С разбавлением раствора он растет, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Для солей аналогичного состава эти числа одинаковы. Например, для всех солей, образованных одновалентными металлами и одноосновными кислотами, при достаточном разбавлении их растворов коэффициент $i$ приближается к 2;

[1] От греч. «изос» — равный и «тонос» — напряжение, давление.

для солей, образованных двухвалентными металлами и одноосновными кислотами, — к 3.

*Таблица 8.1. Значение коэффициента i для 0,2 н растворов некоторых солей*

| Соль | Формула | Понижение температуры замерзания | | $i = \frac{\Delta T'_з}{\Delta T_з}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | наблюдаемое ($\Delta T'_з$) | вычисленное по формуле Рауля ($\Delta T_з$) | |
| Хлорид калия | $KCl$ | 0,673 | 0,372 | 1,81 |
| Нитрат калия | $KNO_3$ | 0,664 | 0,372 | 1,78 |
| Хлорид магния | $MgCl_2$ | 0,519 | 0,186 | 2,79 |
| Нитрат кальция | $Ca(NO_3)_2$ | 0,461 | 0,186 | 2,48 |

Итак, соли, кислоты и основания, растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества всех остальных веществ. Как же объяснить это явление?

Отметим, что аналогичное явление наблюдается в отношении некоторых газов или веществ, переходящих в газообразное состояние. Например. пары пентахлорида фосфора $PCl_5$, йода и некоторых других веществ при нагревании в закрытом сосуде обнаруживают более высокое давление, чем следует по уравнению Клапейрона—Менделеева.

Для газов это явление объясняется диссоциацией. Если, например, $PCl_5$ полностью разложится на $PCl_3$ и $Cl_2$, то понятно, что при неизменном объеме давление, зависящее от числа частиц, должно увеличиться вдвое. При неполной диссоциации, когда только часть молекул подверглась разложению, давление также возрастает, но менее чем вдвое.

Естественно было предположить, что в растворах, обладающих ненормально высоким осмотическим давлением, молекулы растворенного вещества тоже распадаются на какие-то более мелкие частицы, так что общее число частиц в растворе возрастает. А поскольку осмотическое давление зависит от числа частиц растворенного вещества, находящихся в единице объема раствора, то с увеличением этого числа оно тоже увеличивается. Такое предположение впервые было высказано в 1887 г. С. Аррениусом и легло в основу его теории, объясняющей поведение солей, кислот и оснований в водных растворах.

Водные растворы солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью — они проводят электрический ток. При этом большинство твердых солей и оснований в безводном состоянии, а также безводные кислоты обладают очень слабой электрической проводимостью; плохо проводит электрический ток и вода. Очевидно, что при образовании растворов подобные вещества претерпевают какие-то изменения, обусловливающие возникновение высокой электрической проводимости. Как мы увидим ниже, эти изменения заключаются в диссоциации соответствующих веществ на ионы, которые и служат переносчиками электрического тока.

Вещества, проводящие электрический ток своими ионами, называются *электролитами*. При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли и оксиды в твердом состоянии.

## 8.2. Теория электролитической диссоциации

Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями растворов этих веществ от законов Вант-Гоффа и Рауля. Он показал, что по электрической проводимости раствора можно рассчитать его осмотическое давление, а следовательно, и поправочный коэффициент $i$. Значения $i$, вычисленные им из



электрической проводимости, хорошо совпали с величинами, найденными для тех же растворов иными методами.

Причиной чрезмерно высокого осмотического давления растворов электролитов является, согласно Аррениусу, диссоциация электролитов на ионы. Вследствие этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, возрастают осмотическое давление, понижение давления пара и изменения температур кипения и замерзания, с другой — ионы обусловливают способность раствора проводить электрический ток.

Эти предположения в дальнейшем были развиты в стройную теорию, получившую название *теории электролитической диссоциации*. Согласно этой теории, при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы называются *катионами*; к ним относятся, например, ионы водорода и металлов. Отрицательно заряженные ионы называются *анионами*; к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы. Как и молекулы растворителя, ионы в растворе находятся в состоянии неупорядоченного теплового движения.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация $HCl$ выразится уравнением:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- .$$

Распад электролитов на ионы объясняет отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля, о которых говорилось в начале этой главы. В качестве примера мы приводили понижение температуры замерзания раствора $NaCl$. Теперь нетрудно понять, почему понижение температуры замерзания этого раствора столь велико. Хлорид натрия переходит в раствор в виде ионов $Na^+$ и $Cl^-$. При этом из одного моля $NaCl$ получается не $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц, а вдвое большее их число. Поэтому и понижение температуры замерзания в растворе $NaCl$ должно быть вдвое больше, чем в растворе неэлектролита той же концентрации.

Точно так же в очень разбавленном растворе хлорида бария, диссоциирующего согласно уравнению

$$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$$

осмотическое давление оказывается в 3 раза больше, чем вычисленное по закону Вант-Гоффа, так как число частиц в растворе в 3 раза больше, чем если бы хлорид бария находился в нем в виде молекул $BaCl_2$.

Таким образом, особенности водных растворов электролитов, противоречащие с первого взгляда законам Вант-Гоффа и Рауля, были объяснены на основе этих же законов.

Однако теория Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. В частности, она рассматривала ионы как свободные, независимые от молекул растворителя частицы. Теории Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Кажущееся противоречие обеих теорий было устранено предположением о гидратации ионов (И. А. Каблуков). Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий Аррениуса и Менделеева.

Распадаться на ионы могут только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. Полярность связи способствует проявлению большой электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя и электролита. Чтобы ионы, входящие в состав молекулы электролита, меньше притягивались друг к другу, растворитель должен обладать высоким значением относительной диэлектрической

проницаемости ($\varepsilon$)[2]. Поэтому распаду электролита на ионы способствуют растворители с высоким значением $\varepsilon$. Такие растворители называются *ионизирующими*. К ним относятся вода ($\varepsilon = 80{,}1$), уксусная кислота (57), этиловый спирт (25). Ионизирующими растворителями являются жидкости, молекулы которых высоко полярны. К таким растворителям, например, также относятся жидкий аммиак и жидкий фтористый водород. Растворители с низким значением $\varepsilon$ называются *неионизирующими*: этиловый эфир (4,3), бензол (2,3) и др.

Вещества могут распадаться на ионы и при их расплавлении, когда энергии теплового движения оказывается достаточно для разрыва полярных связей.

Теперь мы можем дать определение электролитической диссоциации:

***электролитическая диссоциация — это процесс распада молекул веществ на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.***

## 8.3. Процесс диссоциации

В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них — это диссоциация растворяющихся солей, т. е. кристаллов с ионной структурой, второй — диссоциация при растворении кислот, т. е. веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными (рис. 8.1). Но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

**Рис. 8.1. Схема растворения соли.**

**Рис. 8.2. Схема диссоциации полярных молекул в растворе.**

Иначе протекает диссоциация полярных молекул (рис. 8.2). Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов — поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы

[2] Относительная диэлектрическая проницаемость среды показывает, во сколько раз уменьшается энергия взаимодействия точечных зарядов в данной среде по сравнению с вакуумом.



на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы *гидратируются*. При этом ион водорода $H^+$ (т. е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония $H_3O^+$. Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением:

$$H_2O + HCl \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- \,.$$

В результате этого процесса молекула HCl расщепляется таким образом, что общая пара электронов остается у атома хлора, который превращается в ион $Cl^-$, а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония $H_3O^+$.

Ион водорода (протон) благодаря своим очень маленьким размерам обладает электростатическим полем очень высокой напряженности. Он не имеет электронной оболочки и поэтому не испытывает отталкивания от электронных оболочек других атомов. Поэтому в водных растворах соединений ион водорода существует исключительно в виде объединений (комплексов) с молекулами воды. Самый прочный комплекс образуется при соединении его с одной молекулой воды ($H_3O^+$), который также окружается гидратной оболочкой из других молекул воды (см. схему 8.1).

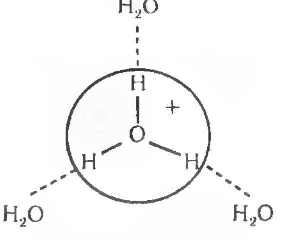


**Схема 8.1.**

Подобного же рода процессы происходят и при растворении в воде других кислот, например, азотной:

$$H_2O + HNO_3 \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^- \,.$$

Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют *гидраты* ионов. Иначе говоря, в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае любого растворителя эти соединения называются *сольватами* ионов. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов, тем более что число молекул растворителя, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий. Однако, поскольку всегда образуется моногидрат иона водорода — ион гидроксония $H_3O^+$, рекомендуется все же указывать его формулу, а не изолированного иона водорода. Тем более, что с образованием и разрушением иона гидроксония связана исключительно высокая подвижность иона водорода в водных средах, а значит, и его влияние на разнообразные химические реакции. Как нам известно из главы 4, для воды характерен некоторый дальний порядок в жидком состоянии за счет наличия между ее молекулами водородных связей. Ион гидроксония из-за своего более поляризованного, чем в молекуле воды, атома водорода участвует в образовании водородной связи, присоединяясь к одной из молекул воды:

За счет более сильного электростатического взаимодействия водородная связь между ионом гидроксония и ближайшей к нему молекулой воды является более прочной, чем остальные водородные связи в воде. Поэтому при достаточно больших колебаниях атомов молекул воды создаются условия для того, чтобы водородная связь преобразовалась в ковалентную, а соседняя ковалентная в

водородную и т. д. В итоге протон как бы перемещается из достаточно удаленного участка к другому реагенту – основанию (на схемах показан затененным эллипсом), хотя, на самом деле, к основанию поступает протон от ближайшей к нему молекулы воды:

—H---O—H---O—H---O—H---O—H---O—H---O

С реакцией передачи протона от одной молекулы или иона к другой частице связаны многие процессы, происходящие в растворах. Например, распад на ионы молекулы кислоты с образованием в качестве одного из ионов иона гидроксония, присоединение иона водорода молекулой основания. Все такие реакции называются *протолизом*, а вещества, проявляющие кислотные или основные свойства, называются *протолитами*.

## 8.4. Степень диссоциации. Сила электролитов

Если бы электролиты полностью диссоциировали на ионы, то осмотическое давление (и другие пропорциональные ему величины) всегда было бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых в растворах неэлектролитов. Но еще Вант-Гофф установил, что коэффициент $i$ выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, приближаясь к целым числам.

Аррениус объяснил этот факт тем, что лишь часть электролита диссоциирует в растворе на ионы, и ввел понятие степени диссоциации. Степенью диссоциации электролита ($\alpha$) называется отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу его молекул в растворе, или

$$\alpha = \frac{c_{B\,(прод)}}{c_B},$$

где $c_{B\,(прод)}$ — молярная концентрация молекул, продиссоциировавших на ионы; $c_B$ — молярная концентрация вещества, взятого для приготовления раствора. Степень электролитической диссоциации принято выражать либо в долях единицы, либо в процентах. Так, для 0,1 н раствора $CH_3COOH$ $\alpha = 0{,}013$ (или 1,3%), а для 0,1 н раствора HCN $\alpha = 10^{-4}$ (или 0,01%).

В растворе устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

Степень электролитической диссоциации электролита в водных растворах зависит от природы электролита, его концентрации и температуры.

По своей природе все электролиты условно можно разделить на три группы: сильные, средней силы и слабые электролиты. Отнесение электролита к той или иной группе основано на экспериментально определяемом по электропроводности его 0,1 н раствора при 25 °C значении степени электролитической диссоциации. *Сильные электролиты* в водных растворах диссоциируют практически полностью. Истинная степень их диссоциации близка к 1 (100%), хотя экспериментально наблюдаемая (кажущаяся) находится в пределах от 30% и выше (см. разд. 8.6). *Электролиты средней силы* диссоциируют частично, они имеют степень электролитической диссоциации от 3% до 30%. *Слабые электролиты* диссоциируют на ионы в очень малой степени, в растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них $\alpha < 3\%$. В табл. 8.2 приведены примеры электролитов различной силы и даны примеры записи уравнений их диссоциации.



*Таблица 8.2. Электролиты*

| Кислоты*) | | |
|---|---|---|
| Сильные | Средней силы | Слабые |
| $HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-$ | $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ | $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ |
| $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ | $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ | $H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$ |
| HBr, HI | $H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$ | $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$ |
| $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ | $HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$ | $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$ |
| $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ | и некоторые органические кислоты | и многие другие органические кислоты |
| Основания | | |
| $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ | $Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgOH^+ + OH^-$ | $NH_3 \cdot HOH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ |
| KOH, RbOH, CsOH | | $Cu(OH)_2 \rightleftarrows CuOH^+ + OH^-$ |
| $Ca(OH)_2 \rightarrow CaOH^+ + OH^-$ | $CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$ | $Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + OH^-$ |
| $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ | | и другие гидроксиды *d*-элементов, органические основания |
| $La(OH)_3 \rightarrow La(OH)_2^+ + OH^-$ | | |
| Соли | | |
| Многие соли с ионной кристаллической решеткой | Различные соли | Немногие соли миогозарядных ионов |
| $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ | в зависимости от степени разбавления раствора | $Mg(CN)_2 \rightleftarrows MgCN^+ + CN^-$ |
| $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ | | $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $Fe(SCN)_3$ |
| | | органические соли |

*) Для упрощения записи образование ионов гидроксония не показано.

Из табл. 8.2 видно, что уравнение процесса электролитической диссоциации сильного электролита записывается с указанием его практической необратимости: приводится лишь одна стрелка $\longrightarrow$, направленная от молекулярной формы электролита к его ионам. Электролитическая диссоциация электролитов средней силы и слабых записывается с указанием ее обратимости: используются две, противоположно направленные, стрелки $\rightleftarrows$.

С уменьшением концентрации электролита степень его электролитической диссоциации возрастает, так как при разбавлении раствора уменьшается вероятность эффективного столкновения разноименных ионов.

Повышение температуры ведет к увеличению кинетической энергии движения всех частиц в растворе и в молекуле электролита. Это приводит к более эффективному разрыву молекул на ионы, в результате чего степень электролитической диссоциации увеличивается.

## 8.5. Константы кислотности и основности

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для электролитической диссоциации (протолиза) уксусной кислоты, протекающей под действием молекул воды,

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

константа равновесия имеет вид

$$K_к = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Здесь в числителе дроби стоят равновесные концентрации ионов — продуктов диссоциации, а в знаменателе — равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Константа протолитического равновесия, определяющая полноту протекания протолиза слабой кислоты при данной температуре, называется *константой кислотности.*

Аналогично для протолиза слабого основания

$$NH_3 \cdot HOH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

существует *константа основности*, определяющая полноту протекания протолиза слабого основания при данной температуре:

$$K_о = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot HOH]}.$$

Используются два способа записи значения констант кислотности и основности. При первом способе значения константы и температуры указываются в одной строке после уравнения реакции и запятой, например,

$$HF + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + F^-, \qquad K_к = 6{,}67 \cdot 10^{-4}\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\ (25\,^\circ C).$$

При втором способе сначала записывают значение константы, а затем в скобках приводятся кислотная и основная формы электролита, растворитель (обычно вода) и температура:

$$K_к = 6{,}67 \cdot 10^{-4}\ (HF,\ F^-,\ H_2O,\ 25\,^\circ C)\ \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Константы кислотности и основности зависят от природы электролита, растворителя, от температуры, но не зависят от концентрации раствора. Они характеризуют способность данной кислоты или данного основания распадаться на ионы: чем выше значение константы, тем легче электролит диссоциирует.

Многоосновные кислоты, а также основания двух- и более валентных металлов диссоциируют ступенчато. В растворах этих веществ устанавливаются сложные равновесия, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация угольной кислоты происходит в две ступени:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-;$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}.$$

Первое равновесие — *первая ступень протолиза* — характеризуется константой кислотности, обозначаемой $K_{к1}$:

$$K_{к1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]},$$

а второе — *вторая ступень протолиза* — константой кислотности $K_{к2}$:

$$K_{к2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}.$$

Суммарному равновесию

$$H_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

отвечает суммарная константа кислотности $K_к$:

$$K_к = \frac{[H_3O^+]^2[HCO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}.$$

Величины $K_к$, $K_{к1}$ и $K_{к2}$ связаны друг с другом соотношением:

$$K_к = K_{к1}K_{к2}.$$



Аналогичные соотношения характеризуют и ступенчатую диссоциацию оснований многовалентных металлов. Например, двум ступеням протолиза гидроксида железа (II)

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows FeOH^+ + OH^-,$$
$$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-$$

отвечают константы основности:

$$K_{о1} = \frac{[FeOH^+][OH^-]}{[Fe(OH)_2]} \quad \text{и} \quad K_{о2} = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}.$$

Суммарной диссоциации

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^-$$

отвечает константа:

$$K_о = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}.$$

При этом

$$K_о = K_{о1}K_{о2}.$$

При ступенчатой диссоциации веществ распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей (по второй меньше, чем по первой и т. д.) Иначе говоря, соблюдаются неравенства:

$$K_{к1} > K_{к2} > K_{к3} \ldots \quad \text{и} \quad K_{о1} > K_{о2} > K_{о3} \ldots$$

Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона, минимальна при его отрыве от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через $c_B$, а степень его диссоциации в данном растворе через $\alpha$, то концентрация каждого из ионов будет $c_B\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $c_B(1-\alpha)$. Тогда уравнение константы протолиза $K_{к,о}$ (либо константы кислотности, либо константы основности) принимает вид:

$$K_{к,о} = \frac{(c_B\alpha)^2}{c_B(1-\alpha)} \quad \text{или} \quad K_{к,о} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}c_B.$$

Это уравнение выражает *закон разбавления Оствальда.* Оно дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях электролита, если известна его константа диссоциации. Пользуясь этим уравнением, можно также вычислить константу диссоциации электролита, зная его степень диссоциации при той или иной концентрации.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\alpha \ll 1$, то величиной $\alpha$ в знаменателе уравнения для $K_{к,о}$ можно пренебречь. При этом уравнение принимает вид:

$$K_{к,о} = \alpha^2 c_B \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_{к,о}/c_B}.$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: *степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.*

В табл. 8.4 приведены значения констант протолиза некоторых электролитов.

## 8.6. Сильные электролиты

В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы. Поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. И если в растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, расстояния между ними велики и взаимодействие ионов друг с другом незначительно, то в не очень разбавленных растворах сильных электролитов среднее расстояние между ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало. Например, в насыщенном растворе хлорида натрия среднее расстояние между ионами всего только в 2 раза больше, чем в кристаллах NaCl.

При этом силы межионного притяжения и отталкивания довольно велики. В таких растворах ионы не вполне свободны, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы».

В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравновешиваются. Если же приложить к раствору постоянное электрическое поле, то разноименно заряженные ионы будут перемещаться в противоположных направлениях. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону, а окружающая его ионная атмосфера — в противоположную, вследствие чего направленное перемещение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т. е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы на электрическую проводимость раствора. Значения степени диссоциации хлорида калия, вычисленные при 18 °C по электрической проводимости его растворов, показывают, что с ростом концентрации $\alpha$ падает:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Концентрация KCl, моль/л | 0.01 | 0,1 | 1 | 2 |
| $\alpha$, % | 94,2 | 86,2 | 75,6 | 71,2 |

Однако падение степени диссоциации объясняется не образованием молекул, а увеличением тормозящего действия ионной атмосферы. В связи с этим, определяемое по электрической проводимости (или другими методами) значение степени диссоциации сильных электролитов называется *кажущейся степенью диссоциации*.

Аналогично силы межионного притяжения и отталкивания влияют и на величину осмотического давления, которая, несмотря на полную диссоциацию, все же меньше, чем следовало бы ожидать при удвоенном, утроенном и большем числе частиц. Следовательно, все свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита.

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой *активностью*.

Под *активностью иона* понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях.

Активность иона равна его концентрации, умноженной на коэффициент активности. Поскольку обычно для характеристики растворов электролитов используются молярная доля ($x_B$), моляльная ($c_m$) и молярная ($c_B$) концентрации вещества в растворе, то и используются три различных вида коэффициентов активности:

$$a_B = f \cdot x_B, \qquad a_B = \gamma \cdot c_m, \qquad a_B = y \cdot c_B\,,$$

где $f$, $\gamma$ и $y$ — соответственно рациональный, моляльный и молярный коэффициенты активности.



Коэффициенты активности различных ионов различны. Кроме того, они изменяются в зависимости от условий, в частности, при изменении концентрации раствора. В концентрированных растворах коэффициент активности обычно меньше единицы, а с разбавлением раствора он приближается к единице. Значение $f$, меньшее единицы, указывает на взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию. Если же коэффициент активности близок к единице, то это свидетельствует о слабом межионном взаимодействии. Действительно, в очень разбавленных растворах средние расстояния между ионами настолько велики, что действие межионных сил почти не проявляется.

В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения их коэффициентов активности. Приближенно можно считать, что коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда и от *ионной силы* раствора $I_c$, под которой понимают полусумму произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I_c = {}^1\!/_2\left(c_{B1} z_1^2 + c_{B2} z_2^2 + \cdots + c_{Bn} z_n^2\right).$$

Вычислим, например, ионную силу раствора, содержащего 0,1 моль/л хлорида натрия и 0,1 моль/л хлорида бария. Здесь концентрация ионов $Na^+$ ($c_1$) равна 0,1 моль/л, $z_1 = 1$; концентрация ионов $Ba^{2+}$ ($c_2$) равна 0,1 моль/л, $z_2 = 2$; общая концентрация хлорид-ионов $Cl^-$ ($c_3$) составляет $0{,}1 + 0{,}1 \cdot 2 = 0{,}3$ моль/л, $z_3 = -1$. Таким образом,

$$I_c = {}^1\!/_2\left[0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2 + 0{,}3(-1)^2\right] = {}^1\!/_2\,(0{,}1 + 0{,}4 + 0{,}3) = 0{,}4\,.$$

*Таблица 8.3. Коэффициенты активности ионов y при различных ионных силах раствора*

| Ионная сила раствора $I_c$ | Заряд иона $z$ | | | Ионная сила раствора $I_c$ | Заряд иона $z$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ±1 | ±2 | ±3 | | ±1 | ±2 | ±3 |
| 0,05 | 0,84 | 0,50 | 0,21 | 0,3 | 0,81 | 0,42 | 0,14 |
| 0,1 | 0,81 | 0,44 | 0,16 | 0,4 | 0,82 | 0,45 | 0,17 |
| 0,2 | 0,80 | 0,41 | 0,14 | 0,5 | 0,84 | 0,50 | 0,21 |

В табл. 8.3 приведены значения коэффициентов активности для ионов равного заряда при различных ионных силах раствора. Пользуясь данными этой таблицы, нетрудно, например, установить, что в упомянутом выше растворе коэффициенты активности однозарядных ионов $Na^+$ и $Cl^-$ одинаковы и равны 0,82, а коэффициент активности двухзарядного иона $Ba^{2+}$ равен 0,45.

*Таблица 8.4. Константы протолиза некоторых протолитов в водных растворах при* 25 °C

| Электролит | | Константа протолиза, моль/л |
|---|---|---|
| название | формула | |
| Пероксид водорода | $H_2O_2$ | $K_{к1} \cong 10^{-12}$ ($H_2O_2$, $HO_2^-$, $H_2O$)<br>$K_{к2} \cong 10^{-25}$ ($H_2O^-$, $HO_2^{2-}$, $H_2O$) |
| Циановодород | $HCN$ | $K_к = 7 \cdot 10^{-10}$ ($HCN$, $CN^-$, $H_2O$) |
| Метакремниевая кислота | $H_2SiO_3$ | $K_{к1} \cong 10^{-10}$ ($H_2SiO_3$, $HSiO_3^-$, $H_2O$)<br>$K_{к2} \cong 10^{-12}$ ($HSiO_3^-$, $SiO_3^{2-}$, $H_2O$) |
| Сероводород | $H_2S$ | $K_{к1} = 6 \cdot 10^{-8}$ ($H_2S$, $HS^-$, $H_2O$)<br>$K_{к2} = 1 \cdot 10^{-14}$ ($HS^-$, $S^{2-}$, $H_2O$) |
| Угольная кислота | $H_2CO_3$ | $K_{к1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ ($H_2CO_3$, $HCO_3^-$, $H_2O$)<br>$K_{к2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ ($HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $H_2O$) |
| Гидрат аммиака | $NH_3 \cdot HOH$ | $K_о = 2 \cdot 10^{-5}$ ($NH_3 \cdot HOH$, $NH_4^+$, $H_2O$) |
| Уксусная кислота | $CH_3COOH$ | $K_к = 2 \cdot 10^{-5}$ ($CH_3COOH$, $CH_3COO^-$, $H_2O$) |
| Азотистая кислота | $HNO_2$ | $K_к = 4 \cdot 10^{-4}$ ($HNO_2$, $NO_2^-$, $H_2O$) |
| Фтороводород | $HF$ | $K_к = 7 \cdot 10^{-4}$ ($HF$, $F^-$, $H_2O$) |
| Ортофосфорная кислота | $H_3PO_4$ | $K_{к1} = 8 \cdot 10^{-3}$ ($H_3PO_4$, $H_2PO_4^-$, $H_2O$) |

*Табл. 8.4. Продолжение*

| Электролит | | Константа протолиза, моль/л |
|---|---|---|
| название | формула | |
| Ортофосфорная кислота | $H_3PO_4$ | $K_{к2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ($H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $H_2O$) $K_{к3} = 1 \cdot 10^{-12}$ ($HPO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $H_2O$) |
| Сернистая кислота | $H_2SO_3$ | $K_{к1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ($H_2SO_3$, $HSO_3^-$, $H_2O$) $K_{к2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ($HSO_3^-$, $SO_3^{2-}$, $H_2O$) |
| Азотная кислота | $HNO_3$ | $K_к = 43{,}6$ ($HNO_3$, $NO_3^-$, $H_2O$) |
| Марганцовая кислота | $HMnO_4$ | $K_к = 200$ ($HMnO_4$, $MnO_4^-$, $H_2O$) |
| Серная кислота | $H_2SO_4$ | $K_{к1} = 1000$ ($H_2SO_4$, $HSO_4^-$, $H_2O$) $K_{к2} = 1 \cdot 10^{-2}$ ($HSO_4^-$, $SO_4^{2-}$, $H_2O$) |
| Хлороводород | HCl | $K_к = 1 \cdot 10^7$ (HCl, $Cl^-$, $H_2O$) |
| Бромоводород | HBr | $K_к = 1 \cdot 10^9$ (HBr, $Br^-$, $H_2O$) |
| Йодоводород | HI | $K_к = 1 \cdot 10^{11}$ (HI, $I^-$, $H_2O$) |

Если пользоваться значениями активности, то законы химического равновесия можно применять и к сильным электролитам. В частности, при этом можно получить значения констант кислотности сильных кислот. В выражении константы кислотности вместо концентраций ионов и недиссоциированных молекул будут стоять их активности. Несмотря на некоторую формальность такого рода констант, они полезны, так как дают возможность сравнивать друг с другом свойства сильных кислот. В табл. 8.4, наряду с другими константами протолиза, приведены константы кислотности некоторых сильных кислот, выраженные через активности.

## 8.7. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации

Рассмотрим в свете теории электролитической диссоциации свойства веществ, которые в водных растворах проявляют свойства электролитов.

**Кислоты.** Для кислот характерны следующие общие свойства:

а) способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей;

б) способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода;

в) способность изменять цвета индикаторов, в частности, вызывать красную окраску лакмуса;

г) кислый вкус.

При диссоциации любой кислоты образуются ионы водорода. Поэтому все свойства, которые являются общими для водных растворов кислот, мы должны объяснить присутствием гидратированных ионов водорода. Это они вызывают красный цвет лакмуса, сообщают кислотам кислый вкус и т. д. С устранением ионов водорода, например при нейтрализации, исчезают и кислотные свойства. Поэтому теория электролитической диссоциации определяет *кислоты как электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода.*

У *сильных кислот*, диссоциирующих нацело, свойства кислот проявляются в большей степени, у *слабых* — в меньшей. Чем лучше кислота диссоциирует, т. е. чем больше ее константа диссоциации, тем она сильнее.

Сравнивая данные, приведенные в табл. 8.4, можно заметить, что величины констант кислотности изменяются в очень широких пределах. В частности, константа кислотности циановодорода много меньше, чем уксусной кислоты. И хотя обе эти кислоты — слабые, все же уксусная кислота значительно сильнее циановодорода. Величины первой и второй констант кислотности серной кислоты



показывают, что в отношении первой ступени протолиза $H_2SO_4$ — сильная кислота, а в отношении второй — слабая. Кислоты, константы кислотности которых лежат в интервале $10^{-4}$—$10^{-2}$, иногда называют кислотами *средней силы*. К ним, в частности, относятся ортофосфорная и сернистая кислоты (в отношении протолиза по первой ступени).

**Основания.** Водные растворы оснований обладают следующими общими свойствами:

а) способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей;

б) способностью изменять цвета индикаторов иначе, чем их изменяют кислоты (например, они вызывают синюю окраску лакмуса);

в) своеобразным «мыльным» вкусом.

Поскольку общим для всех растворов оснований является присутствие в них гидроксид-ионов, то ясно, что носителем основных свойств является гидроксид-ион. Поэтому с точки зрения теории электролитической диссоциации *основания — это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов.*

Сила оснований, как и сила кислот, зависит от величины константы протолиза.

*Чем больше константа основности данного основания, тем оно сильнее.*

Существуют гидроксиды, способные вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями. К таким гидроксидам принадлежит гидроксид цинка. При взаимодействии его, например, с соляной кислотой получается хлорид цинка

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O\,,$$

а при взаимодействии с гидроксидом натрия при недостатке воды — цинкат натрия:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O\,.$$

Гидроксиды, обладающие этим свойством, называются *амфотерными гидроксидами*, или *амфотерными электролитами* — *амфолитами.* К таким гидроксидам кроме гидроксида цинка относятся гидроксиды алюминия, хрома (III), железа (III), меди (II), олова (IV) и другие.

Явление амфотерности объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Диссоциация таких молекул возможна, следовательно, по местам обеих этих связей. Если обозначить амфотерный электролит формулой ЭОН, то его диссоциацию можно выразить схемой:

$$H^+ + ЭO^- \rightleftarrows ЭОН \rightleftarrows Э^+ + OH^-\,.$$

Таким образом, в растворе амфотерного электролита существует сложное равновесие, в котором участвуют продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

Явление амфотерности наблюдается также среди некоторых органических соединений. Важную роль оно играет в биологической химии; например, белки — амфотерные электролиты.

**Соли.** Соли можно определить как электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от гидроксид-ионов. Таких ионов, которые были бы общими для водных растворов всех солей, нет; поэтому соли и не обладают общими свойствами. Как правило, соли хорошо диссоциируют, и тем лучше, чем меньше заряды ионов, образующих соль.

При растворении *кислых* солей в растворе образуются катионы металла, сложные анионы кислотного остатка, а также ионы, являющиеся продуктами диссоциации этого сложного кислотного остатка, в том числе ионы $H^+$. Например, при растворении гидрокарбоната натрия диссоциация протекает согласно следующим уравнениям:

$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-,$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}.$$

При диссоциации *основных* солей образуются анионы кислоты и сложные катионы, состоящие из металла и гидроксогрупп. Эти сложные катионы также способны к диссоциации. Поэтому в растворе основной соли присутствуют ионы $OH^-$. Например, при растворении хлорида гидроксомагния диссоциация протекает согласно уравнениям:

$$MgOHCl \longrightarrow MgOH^+ + Cl^-,$$
$$MgOH^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-.$$

Таким образом, теория электролитической диссоциации объясняет общие свойства кислот присутствием в их растворах ионов водорода, а общие свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Это объяснение не является, однако, общим. Известны химические реакции, протекающие с участием кислот и оснований, к которым теория электролитической диссоциации неприменима. В частности, кислоты и основания могут реагировать друг с другом, не будучи диссоциированы на ионы. Так, безводный хлороводород, состоящий только из молекул, легко реагирует с безводными основаниями. Кроме того, известны вещества, не имеющие в своем составе гидроксогрупп, но проявляющие свойства оснований. Например, аммиак взаимодействует с кислотами и образует соли (соли аммония), хотя в его составе нет групп OH. Так, с хлороводородом он образует типичную соль — хлорид аммония:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Изучение подобного рода реакций, а также реакций, протекающих в неводных средах, привело к созданию более общих представлений о кислотах и основаниях. К важнейшим из современных теорий кислот и оснований принадлежит *протонная теория*, выдвинутая в 1923 г.

Согласно протонной теории, кислотой является *донор протона*, т. е. частица (молекула или ион), которая способна отдавать ион водорода — протон, а основанием — *акцептор протона*, т. е. частица (молекула или ион), способная присоединять протон. Соотношение между кислотой и основанием определяется схемой:

$$\text{Основание} + \text{Протон} \rightleftarrows \text{Кислота}.$$

Связанные этим соотношением основание и кислота называются *сопряженными*. Например, ион $HSO_4^-$ является основанием, сопряженным кислоте $H_2SO_4$.

Реакцию между кислотой и основанием протонная теория представляет схемой:

$$(\text{Кислота})_1 + (\text{Основание})_2 = (\text{Кислота})_2 + (\text{Основание})_1.$$

Например, в реакции

$$HCl + NH_3 = NH_4^+ + Cl^-,$$

где ион $Cl^-$ — основание, сопряженное кислоте HCl, а ион $NH_4^+$ — кислота, сопряженная основанию $NH_3$.



Для каждой сопряженной кислотно-основной пары значения константы кислотности и константы основности связаны соотношением

$$K_к K_о = K_в,$$

где $K_в = 1{,}008 \cdot 10^{-14}$ — ионное произведение воды (см. разд. 8.10).

Существенным в протонной теории является то положение, что вещество проявляет себя как кислота или как основание в зависимости от того, с каким другим веществом оно вступает в реакцию. Важнейшим фактором при этом является энергия связи вещества с протоном. Так, в ряду $NH_3$ — $H_2O$ — HF эта энергия максимальна для $NH_3$ и минимальна для HF. Поэтому в смеси с $NH_3$ вода функционирует как кислота, а в смеси с HF — как основание:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-; \qquad HF + H_2O = F^- + H_3O^+.$$

## 8.8. Ионно-молекулярные уравнения

При нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием на каждый моль образующейся воды выделяется около 57,6 кДж теплоты:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O, \qquad \Delta H = -57{,}53 \text{ кДж};$$
$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O, \qquad \Delta H = -57{,}61 \text{ кДж}.$$

Это говорит о том, что подобные реакции сводятся к одному процессу. Уравнение этого процесса мы получим, если рассмотрим подробнее одну из приведенных реакций, например, первую. Перепишем ее уравнение, записывая сильные электролиты в ионной форме, поскольку они существуют в растворе в виде ионов, а слабые — в молекулярной, поскольку они находятся в растворе преимущественно в виде молекул (вода — очень слабый электролит, см. ниже):

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

Рассматривая получившееся уравнение, видим, что в ходе реакции ионы $Na^+$ и $Cl^-$ не претерпели изменений. Поэтому перепишем уравнение еще раз, исключив эти ионы из обеих частей уравнения. Получим:

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Таким образом, реакции нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием сводятся к одному и тому же процессу — к образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксид-ионов. Ясно, что тепловые эффекты этих реакций тоже должны быть одинаковы.

Строго говоря, реакция образования воды из ионов обратима, что можно выразить уравнением

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O.$$

Однако, как мы увидим ниже, вода — очень слабый электролит и диссоциирует лишь в ничтожно малой степени. Иначе говоря, равновесие между молекулами воды и ионами сильно смещено в сторону образования молекул. Поэтому практически реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием протекает до конца.

При смешивании раствора какой-либо соли серебра с соляной кислотой или с раствором любой ее соли всегда образуется характерный белый творожистый осадок хлорида серебра:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3;$$
$$Ag_2SO_4 + CuCl_2 = 2AgCl\downarrow + CuSO_4.$$

Подобные реакции также сводятся к одному процессу. Для того чтобы получить его ионно-молекулярное уравнение, перепишем, например, уравнение первой реакции, записывая сильные электролиты, как и в предыдущем примере, в ионной форме, а вещество, находящееся в осадке, в молекулярной:

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + H^+ + NO_3^-.$$

Как видно, ионы $H^+$ и $NO_3^-$ не претерпевают изменений в ходе реакции. Поэтому исключим их и перепишем уравнение еще раз:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow.$$

Это и есть ионно-молекулярное уравнение рассматриваемого процесса.

Здесь также надо иметь в виду, что осадок хлорида серебра находится в равновесии с ионами $Ag^+$ и $Cl^-$ в растворе, так что процесс, выраженный последним уравнением, обратим:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow.$$

Однако вследствие малой растворимости хлорида серебра это равновесие очень сильно смещено вправо. Поэтому можно считать, что реакция образования AgCl из ионов практически доходит до конца.

Образование осадка AgCl будет наблюдаться всегда, когда в одном растворе окажутся в значительной концентрации ионы $Ag^+$ и $Cl^-$. Поэтому с помощью ионов серебра можно обнаружить присутствие в растворе ионов $Cl^-$ и, наоборот, с помощью хлорид-ионов — присутствие ионов серебра; ион $Cl^-$ может служить реактивом на ион $Ag^+$, а ион $Ag^+$ — реактивом на иов $Cl^-$.

В дальнейшем мы будем широко пользоваться ионно-молекулярной формой записи уравнений реакций с участием электролитов.

Для составления ионно-молекулярных уравнений надо знать, какие соли растворимы в воде и какие практически нерастворимы. Общая характеристика растворимости в воде важнейших солей приведена в табл. 8.5.

*Таблица 8.5. Растворимость важнейших солей в воде*

| Анионы и катионы | Растворимость солей |
|---|---|
| $NO_3^-$ | Растворимы все соли |
| $Cl^-$ | Растворимы все соли, кроме AgCl, CuCl, $PbCl_2$ и $Hg_2Cl_2$ |
| $SO_4^{2-}$ | Растворимы все соли, кроме $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $PbSO_4$; малорастворим $CaSO_4$ |
| $CO_3^{2-}$ | Из средних солей растворимы только соли натрия, калия и аммония |
| $PO_4^{3-}$ | То же |
| $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$ | Растворимы почти все соли |

Ионно-молекулярные уравнения помогают понять особенности протекания реакций между электролитами. Рассмотрим в качестве примера несколько реакций, протекающих с участием слабых кислот и оснований.

Как уже говорилось, нейтрализация любой сильной кислоты любым сильным основанием сопровождается одним и тем же тепловым эффектом, так как она сводится к одному и тому же процессу — образованию молекул воды из ионов водорода и гидроксид-иона. Однако при нейтрализации сильной кислоты слабым основанием, слабой кислоты сильным или слабым основанием тепловые эффекты различны. Напишем ионно-молекулярные уравнения подобных реакций.

Нейтрализация *слабой кислоты* (уксусной) *сильным основанием* (гидроксидом натрия):

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O.$$



Здесь сильные электролиты — гидроксид натрия и образующаяся соль, а слабые — кислота и вода:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- = CH_3COO^- + Na^+ + H_2O.$$

Как видно, не претерпевают изменений в ходе реакции только ионы натрия. Поэтому ионно-молекулярное уравнение имеет вид:

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O.$$

*Нейтрализация сильной кислоты* (азотной) *слабым основанием* (гидратом аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, который для наглядности запишем в виде гидроксида аммония):

$$HNO_3 + NH_4OH = NH_4NO_3 + H_2O.$$

Здесь в виде ионов мы должны записать кислоту и образующуюся соль, а в виде молекул — гидроксид аммония и воду:

$$H^+ + NO_3^- + NH_4OH = NH_4^+ + NO_3^- + H_2O.$$

Не претерпевают изменений ионы $NO_3^-$. Опуская их, получаем ионно-молекулярное уравнение:

$$H^+ + NH_4OH = NH_4^+ + H_2O.$$

*Нейтрализация слабой кислоты* (уксусной) *слабым основанием* (гидроксидом аммония):

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COONH_4 + H_2O.$$

В этой реакции все вещества, кроме образующейся соли, — слабые электролиты. Поэтому ионно-молекулярная форма уравнения имеет вид:

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O.$$

Сравнивая между собой полученные ионно-молекулярные уравнения, видим, что все они различны. Поэтому понятно, что неодинаковы и теплоты рассмотренных реакций.

Как уже указывалось, реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, в ходе которых ионы водорода и гидроксид-ионы соединяются в молекулу воды, протекают практически до конца. Реакции же нейтрализации, в которых хотя бы одно из исходных веществ — слабый электролит и при которых молекулы малодиссоциирующих веществ имеются не только в правой, но и в левой части ионно-молекулярного уравнения, протекают не до конца. Они доходят до состояния равновесия, при котором соль сосуществует с кислотой и основанием, от которых она образована. Поэтому уравнения подобных реакций правильнее записывать как обратимые реакции:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O,$$
$$H^+ + NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O,$$
$$CH_3COOH + NH_4OH \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O.$$

## 8.9. Произведение растворимости

Мы знаем, что при растворении твердого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т. е. когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении электролита, например соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе

устанавливается между твердой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие

$$\underset{\text{твердая соль}}{CaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{ионы в растворе}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}.$$

Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением:

$$K_c = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}.$$

Знаменатель дроби — концентрация твердой соли — представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая $K_c\,[CaSO_4] = K'_c$, получим:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = K'_c\,.$$

Таким образом, *в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре*. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; ее называют *произведением растворимости* электролита и обозначают буквами ПР.

Заменив величину $K'_c$ на ПР($CaSO_4$), получим:

$$\text{ПР}(CaSO_4) = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}]\,.$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20 °C равна $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ равна $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости этой соли

$$\text{ПР}(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1{,}5 \cdot 10^{-2})^2 = 2{,}25 \cdot 10^{-4}\,.$$

Приведенный расчет, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точен, так как здесь не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т. е. если вместо концентраций $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ перемножить их активности в насыщенном растворе $CaSO_4$, то величина произведения растворимости несколько уменьшится; уточненное значение ПР($CaSO_4$) равно $1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

В случае очень мало растворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении произведения растворимости должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\text{ПР}(PbI_2) = [Pb^{2+}][I^-]^2\,.$$

Знание произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии. Надо, однако, иметь в виду, *что произведение растворимости, вычисленное без учета коэффициентов активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов* и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что коэффициенты активности близки к единице только в очень разбавленных растворах. Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ. Это происходит вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Поэтому расчеты, производимые



по произведению растворимости без учета коэффициентов активности, приводят в этих случаях к неверным результатам.

В табл. 8.6 приведены величины произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений в воде.

*Таблица 8.6. Произведения растворимости некоторых веществ при* 25 °C

| Соединение | Произведение растворимости | Соединение | Произведение растворимости | Соединение | Произведение растворимости |
|---|---|---|---|---|---|
| AgCl | $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ | $BaSO_4$ | $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ | FeS | $5 \cdot 10^{-18}$ |
| AgBr | $6 \cdot 10^{-13}$ | $CaSO_4$ | $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ | HgS | $10^{-52}$ |
| AgJ | $1 \cdot 10^{-16}$ | $CaCO_3$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | MnS | $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ |
| $Cu(OH)_2$ | $2{,}2 \cdot 10^{-20}$ | CuS | $6 \cdot 10^{-36}$ | ZnS | $10^{-23}$ |
| $Zn(OH)_2$ | $1 \cdot 10^{-17}$ | $Cu_2S$ | $1 \cdot 10^{-48}$ | | |

## 8.10. Диссоциация воды. Водородный показатель

Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая объясняется небольшой самодиссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы (автопротолизом):

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-\,.$$

По величине электрической проводимости чистой воды можно вычислить концентрацию ионов гидроксония и гидроксид-ионов в воде. При 25 °C она равна $10^{-7}$ моль/л.

Напишем выражение для константы диссоциации воды:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}\,.$$

Перепишем это уравнение следующим образом:

$$[H_3O^+][OH^-] = [H_2O]^2\,K\,.$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциированных молекул $H_2O$ в воде практически равна общей концентрации воды, т. е. 55,55 моль/л (1 л содержит 1000 г воды, т. е. 1000 : 18,02 = 55,55 моль). В разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать такой же. Поэтому, заменив в последнем уравнении произведение $[H_2O]^2\,K$ новой константой $K_в$, будем иметь:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_в\,.$$

Полученное уравнение показывает, что *для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов есть величина постоянная*. Эта постоянная величина называется *ионным произведением воды*. Численное значение ее нетрудно получить, подставив в последнее уравнение концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов. В чистой воде при 25 °C $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Поэтому для указанной температуры[3]:

$$K_в = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}\,.$$

Растворы, в которых концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными растворами. При 25 °C, как уже сказано, в

[3] При увеличении температуры значение ионного произведения воды возрастает, при 100 °C оно достигает $5{,}5 \cdot 10^{-13}$.

нейтральных растворах концентрация как ионов гидроксония, так и гидроксид-ионов равна $10^{-7}$ моль/л. В кислых растворах больше концентрация ионов гидроксония, в щелочных — концентрация гидроксид-ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций ионов гидроксония и гидроксид-ионов остается постоянным.

Если, например, к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до $10^{-3}$ моль/л, то концентрация гидроксид-ионов понизится так, что произведение $[H_3O^+][OH^-]$ останется равным $10^{-14}$. Следовательно, в этом растворе концентрация гидроксид-ионов будет:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Наоборот, если добавить к воде щелочи и тем повысить концентрацию гидроксид-ионов, например, до $10^{-5}$ моль/л, то концентрация ионов гидроксония составит:

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Эти примеры показывают, что если концентрация ионов гидроксония в водном растворе известна, то тем самым определена и концентрация гидроксид-ионов. Поэтому как степень кислотности, так и степень щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов гидроксония:

| | |
|---|---|
| Нейтральный раствор | $[H_3O^+] = 10^{-7}$ моль/л, |
| Кислый раствор | $[H_3O^+] > 10^{-7}$ моль/л, |
| Щелочной раствор | $[H_3O^+] < 10^{-7}$ моль/л. |

Кислотность или щелочность разбавленных водных растворов можно выразить другим, более удобным способом: вместо концентрации ионов гидроксония указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком. Последняя величина называется ***водородным показателем*** и обозначается через pH:

$$pH = -\lg[H_3O^+].$$

Например, если $[H_3O^+]=10^{-5}$ моль/л, то pH = 5; если $[H_3O^+]=10^{-9}$ моль/л, то pH = 9 и т.д. Отсюда ясно, что в нейтральном растворе ($[H_3O^+]=10^{-7}$ моль/л) pH = 7. В кислых растворах pH< 7, и тем меньше, чем кислее раствор. Наоборот, в щелочных растворах pH> 7, и тем больше, чем больше щелочность раствора.

Для измерения pH существуют различные методы. Приближенно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых *индикаторами*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространенные индикаторы — метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, лакмус. В табл. 8.7 дана характеристика некоторых индикаторов.

*Таблица 8.7. Важнейшие индикаторы*

| Название индикатора | Цвет индикатора в различных средах | | |
|---|---|---|---|
| | в кислой | в нейтральной | в щелочной |
| Метиловый оранжевый | Красный (pH<3,1) | Оранжевый (3,1<pH<4,4) | Желтый (pH>4,4) |
| Метиловый красный | Красный (pH<4,2) | Оранжевый (4,2<pH<6,3) | Желтый (pH>6,3) |
| Фенолфталеин | Бесцветный (pH<8,0) | Бледно-малиновый (8,0<pH<9,8) | Малиновый (pH>9,8) |
| Лакмус | Красный (pH<5) | Фиолетовый (5<pH<8) | Синий (pH>8) |

Для многих процессов значение pH играет важную роль. Так, pH крови человека и животных имеет строго постоянное значение. Растения могут нормально



произрастать лишь при значениях pH почвенного раствора, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида растения. Свойства природных вод, в частности их коррозионная активность, сильно зависят от их pH.

## 8.11. Смещение ионных равновесий

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока определяющие его условия не меняются; изменение условий влечет за собой нарушение равновесия.

Так, равновесие нарушается при изменении концентрации одного из участвующих в этом равновесии ионов: при ее увеличении происходит процесс, в ходе которого эти ионы связываются. Например, если в раствор уксусной кислоты с протекающим протолизом

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

ввести какую-либо соль этой кислоты и тем самым увеличить концентрацию ионов $CH_3COO^-$, то, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается влево, т. е. степень протолиза уксусной кислоты уменьшается. Отсюда следует, что ***введение в раствор слабого электролита одноименных ионов*** (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) ***уменьшает степень диссоциации этого электролита.*** Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул. Например, при введении в раствор указанной кислоты гидроксид-ионов, связывающих ионы водорода, протолиз кислоты возрастает.

Аналогично нарушается равновесие в случае малорастворимого электролита: всякий раз, как только произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе превысит величину произведения растворимости, образуется осадок. Так, если к насыщенному раствору сульфата кальция добавить другой, хорошо растворимый электролит, содержащий общий с сульфатом кальция ион, например, сульфат калия, то вследствие увеличения концентрации ионов $SO_4^{2-}$ равновесие сместится в сторону образования кристаллов $CaSO_4$; ионы $Ca^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ будут удаляться из раствора, образуя осадок. Процесс будет идти до тех пор, пока произведение концентраций этих ионов станет равно произведению растворимости $CaSO_4$. В итоге количество сульфата кальция в растворе уменьшится.

*Таким образом, растворимость электролита уменьшается от введения в раствор одноименных ионов.* Исключением являются те случаи, когда происходит связывание одного из находящихся в растворе ионов с вводимыми ионами в более сложные (комплексные) ионы.

На основании рассмотренных примеров можно сделать общий вывод.

*Обязательным условием протекания реакций между электролитами является удаление из раствора тех или иных ионов, например, вследствие образования слабо диссоциирующих веществ или веществ, выделяющихся из раствора в виде осадка или газа. Иначе говоря, реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ.*

Из этого, в частности, следует, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей. Например, при взаимодействии ацетата натрия с соляной кислотой реакция практически нацело протекает с образованием уксусной кислоты

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH\,.$$

Аналогично протекают реакции между сильными основаниями и солями слабых оснований. Например, при действии гидроксида натрия на сульфат железа (II) выделяется гидроксид железа (II)

$$FeSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2\downarrow$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow\,.$$

Последняя реакция служит примером образования не только слабого, но и малорастворимого электролита.

С рассмотренной точки зрения становится ясным различие между реакциями нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и случаями нейтрализации, когда хотя бы одно из исходных веществ — слабый электролит. При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в растворе образуется только один слабый электролит — вода. При этом равновесие

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

сильно смещено вправо и реакция в этом случае доходит практически до конца. При нейтрализации же слабой кислоты или слабого основания в растворе существуют, по крайней мере, два слабых электролита — вода и слабая кислота или слабое основание. Например, при нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием в растворе устанавливаются два равновесия:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+ \quad \text{и} \quad H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O\,.$$

Ион водорода может, таким образом, связаться в молекулу уксусной кислоты или в молекулу воды. Ионы $CH_3COO^-$ и $OH^-$ как бы «конкурируют» друг с другом в связывании иона водорода. Поэтому в данном случае реакция нейтрализации доходит не до конца, а до состояния равновесия:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O\,.$$

Однако это равновесие сильно смещено вправо, поскольку вода — значительно более слабый электролит, чем уксусная кислота, так что связывание ионов $H^+$ в молекулы воды происходит полнее, чем в молекулы уксусной кислоты.

При нейтрализации слабого основания — гидрата аммиака — сильной кислотой в растворе тоже устанавливаются два равновесия:

$$NH_3\cdot HOH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad \text{и} \quad H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O\,.$$

Здесь конкурируют ионы $NH_4^+$ и $H_3O^+$, связывающие гидроксид-ионы в недиссоциированные молекулы. В результате и эта реакция доходит не до конца, а до состояния равновесия:

$$H_3O^+ + NH_3\cdot HOH \rightleftarrows NH_4^+ + 2H_2O\,.$$

Но поскольку вода — значительно более слабый электролит, чем $NH_3\cdot HOH$, равновесие сильно смещено вправо.

Подобные процессы происходят и при реакциях, в ходе которых малорастворимое вещество превращается в растворимый, но слабо диссоциирующий продукт. К таким реакциям относится, например, растворение сульфидов некоторых металлов в соляной кислоте. Так, взаимодействие сульфида марганца с соляной кислотой выражается уравнением

$$MnS_{(к)} + 2HCl = MnCl_2 + H_2S \quad \text{или} \quad MnS_{(к)} + 2H_3O^+ = Mn^{2+} + H_2S + 2H_2O\,.$$



Присутствие в числе исходных веществ малорастворимого электролита (MnS), при образовании которого связываются ионы $S^{2-}$, обусловливает протекание реакции влево. С другой стороны, при образовании слабого электролита ($H_2S$) также связываются ионы $S^{2-}$, что способствует протеканию реакции вправо. Таким образом, ионы $S^{2-}$ участвуют в двух конкурирующих процессах, приводящих к установлению двух равновесий:

$$MnS_{(к)} \rightleftarrows S^{2-} + Mn^{2+} \quad \text{и} \quad S^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows H_2S + 2H_2O\,.$$

Направление рассматриваемой реакции зависит от того, какое из двух веществ — $H_2S$ или MnS — в большей степени связывает ионы $S^{2-}$. Суммарная константа кислотности сероводорода $K_к = K_{к1}K_{к2} = 6\cdot10^{-22}$ (см. табл. 8.4); произведение же растворимости MnS равно $2{,}5\cdot10^{-10}$ (см. табл. 8.6). Отсюда ясно, что связывание ионов $S^{2-}$ в молекулы сероводорода происходит полнее, чем в MnS. Поэтому рассматриваемая реакция протекает вправо — сульфид марганца растворяется в соляной кислоте.

Аналогичные два равновесия устанавливаются в системе соляная кислота — сульфид меди (II). Но произведение растворимости CuS очень мало, оно равно $6\cdot10^{-36}$ (см. табл. 8.6). Поэтому связывание ионов $S^{2-}$ в CuS происходит полнее, чем в молекулы сероводорода, и равновесие в системе

$$CuS_{(к)} + 2HCl \rightleftarrows CuCl_2 + H_2S$$

смещено влево; сульфид меди (II) нерастворим в соляной кислоте.

Рассмотренные закономерности позволяют понять поведение амфотерных гидроксидов. Так, равновесие между осадком гидроксида цинка и раствором нарушается при добавлении как кислоты, так и щелочи. В этом случае равновесие можно записать в форме:

$$\begin{array}{ccccc} & & Zn(OH)_{2\,(осадок)} & & \\ & & \uparrow\downarrow & & \\ H_3O^+ + Zn(OH)_3^- & \rightleftarrows & 2H_2O + Zn(OH)_{2(раствор)} & \rightleftarrows & ZnOH^+ + OH^- \\ \uparrow\downarrow +2H_2O & & & & \uparrow\downarrow \\ Zn(OH)_4^{2-} + H_3O^+ & & & & Zn^{2+} + OH^- \end{array}$$

При добавлении к гидроксиду цинка кислоты возрастает концентрация ионов водорода. Произведение $[H_3O^+][OH^-]$ становится больше ионного произведения воды — идет процесс образования молекул $H_2O$ из ионов; при этом нарушается равновесие и в системе $Zn(OH)_2$. Согласно принципу Ле Шателье, вследствие возрастания концентрации ионов $H_3O^+$ и расхода ионов $OH^-$, диссоциация $Zn(OH)_2$ по типу кислоты подавляется, а по типу основания усиливается. В итоге осадок $Zn(OH)_2$ растворяется и образуется соль, в которой цинк является катионом.

Например, в случае соляной кислоты пойдет реакция:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O\,.$$

При добавлении к гидроксиду цинка щелочи возрастает концентрация ионов $OH^-$: в этом случае процесс идет в направлении связывания ионов водорода. Равновесие в системе нарушается, но теперь преобладает протолиз $Zn(OH)_2$ по типу кислоты. В итоге осадок $Zn(OH)_2$ растворяется и образуется соль, в которой цинк входит в состав аниона. Например, при добавлении NaOH идет реакция:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]\,.$$

В обоих случаях процесс возможен и протекает потому, что связывание ионов $H_3O^+$ и $OH^-$ в молекулы воды происходит в большей степени, чем в молекулы $Zn(OH)_2$.

## 8.12. Гидролиз солей

***Гидролизом*** [4] *называется взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединяются с составными частями воды.* Примером гидролиза может служить взаимодействие хлорида фосфора (III) $PCl_3$ с водой. В результате этой реакции образуются фосфористая кислота $H_3PO_3$ и соляная кислота:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl\,.$$

Гидролизу подвержены соединения различных классов. В настоящем параграфе рассматривается один из важнейших его случаев — гидролиз солей.

Мы уже говорили, что в случае реакций нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты и основания, реакции протекают не до конца. Значит при этом в той или иной степени протекает и обратная реакция (взаимодействие соли с водой), приводящая к образованию кислоты и основания. Это и есть гидролиз соли.

В реакции гидролиза вступают соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, или слабой кислотой и сильным основанием, или слабым основанием и сильной кислотой. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются; нейтрализация в этом случае сводится к процессу

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O\,,$$

а обратная реакция — диссоциация молекулы воды на ионы — протекает в ничтожно малой степени.

Рассмотрим гидролиз соли, образованной одноосновной кислотой и одновалентным металлом. В качестве примера возьмем ацетат натрия — соль слабой кислоты и сильного основания. Уравнение гидролиза этой соли имеет вид

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-\,.$$

Уравнение показывает, что в данном случае гидролизу подвергается анион соли и что реакция сопровождается образованием ионов $OH^-$. Но поскольку ионное произведение воды $[H_3O^+][OH^-]$ — величина постоянная, то при накоплении ионов $OH^-$ концентрация ионов гидроксония $H_3O^+$ уменьшается. Следовательно, *растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, имеют щелочную реакцию.*

Аналогично в случае соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, гидролизу подвергается катион соли и реакция сопровождается образованием ионов $H_3O^+$, например

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot HOH + HCl$$

или

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot HOH + H_3O^+\,.$$

Накопление ионов $H_3O^+$ приводит к уменьшению концентрации ионов $OH^-$. Таким образом, *растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию.*

[4] Гидролиз в переводе означает «разложение водой».



В рассмотренных случаях гидролизу подвергается не все количество находящейся в растворе соли, а только часть его. Иначе говоря, в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием. Доля вещества, подвергающаяся гидролизу, — *степень гидролиза* — зависит от константы этого равновесия, а также от температуры и от концентрации соли.

Запишем уравнение гидролиза в общем виде. Пусть НА — кислота, МОН — основание, МА — образованная ими соль. Тогда уравнение гидролиза будет иметь вид:

$$MA + H_2O \rightleftarrows HA + MOH\,.$$

Этому равновесию отвечает константа:

$$K_c = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}\,.$$

Концентрация воды в разбавленных растворах представляет собой практически постоянную величину. Обозначая

$$K_c[H_2O] = K_г\,,$$

получим:

$$K_г = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}\,.$$

Величина $K_г$ называется *константой гидролиза* соли. Ее значение характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу; чем больше $K_г$, тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

Для случая соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой кислотности кислоты $K_к$ зависимостью:

$$K_г = \frac{K_в}{K_к}\,.$$

Это уравнение показывает, что $K_г$ тем больше, чем меньше $K_к$. Иными словами, *чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу ее соли.*

Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, аналогичное соотношение связывает константу гидролиза с константой основности основания $K_о$:

$$K_г = \frac{K_в}{K_о}\,.$$

Поэтому, *чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.*

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, константа гидролиза связана с константами протолиза кислоты и основания следующим соотношением:

$$K_г = \frac{K_в}{K_к K_о}\,.$$

Соотношения, связывающие константу гидролиза с константами протолиза кислоты и основания, легко получить из выражения константы гидролиза. Выведем первое из них, относящееся к случаю слабой кислоты и сильного основания. Для этого учтем, что основание МОН, от которого образована соль МА, — сильное, т. е. диссоциирует нацело. Поэтому

$$[MOH] = [OH^-]\,.$$

Сама соль также диссоциирует нацело. Следовательно,

$$[MA] = [A^-]\,.$$

Концентрацию кислоты, пренебрегая диссоциированной ее частью, выразим через константу кислотности кислоты $K_к$.

$$K_к = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{или} \quad [HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_к}.$$

Подставляем найденные значения концентраций МОН, МА и НА в выражение константы гидролиза:

$$K_г = \frac{[HA][MOH]}{[MA]} = \frac{[H_3O^+][A^-][OH^-]}{K_к[A^-]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{K_к}.$$

Учитывая, что $[H_3O^+][OH^-]$ — ионное произведение, воды, окончательно получим:

$$K_г = \frac{K_в}{K_к}.$$

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается. В самом деле, пусть мы имеем, например, раствор цианида калия. В нем устанавливается равновесие

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH,$$

которому отвечает константа:

$$K_г = \frac{[HCN][KOH]}{[KCN]}.$$

Разбавим раствор в 10 раз. В первый момент концентрации всех веществ — KCN, HCN и KOH — уменьшаются в 10 раз. Вследствие этого числитель правой части уравнения константы гидролиза уменьшится в 100 раз, а знаменатель только в 10 раз. Но константа гидролиза, как всякая константа равновесия, не зависит от концентраций веществ. Поэтому равновесие в растворе нарушится. Для того чтобы оно вновь установилось, числитель дроби должен возрасти, а знаменатель — уменьшиться, т. е. некоторое количество соли должно дополнительно гидролизоваться. В результате этого концентрации HCN и KOH возрастут, а концентрация KCN — уменьшится. Таким образом, степень гидролиза соли увеличится.

Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз — с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры.

Из сказанного ясно, что для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными и при низких температурах. Кроме того, подавлению гидролиза способствует подкисление (в случае солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием) или подщелачивание (для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой) раствора.

Рассмотрим теперь гидролиз солей, образованных слабой многоосновной кислотой или слабым основанием многовалентного металла. Гидролиз таких солей протекает ступенчато. Так, первая ступень гидролиза карбоната натрия протекает согласно уравнению

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-.$$



Образовавшаяся кислая соль в свою очередь подвергается гидролизу (вторая ступень гидролиза)

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$$

или

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-.$$

Как видно, при гидролизе по первой ступени образуется ион $HCO_3^-$, диссоциация которого характеризуется второй константой диссоциации угольной кислоты, а при гидролизе по второй ступени образуется угольная кислота, диссоциацию которой характеризует первая константа ее диссоциации. Поэтому константа гидролиза по первой ступени $K_{г\,1}$ связана со второй константой диссоциации кислоты, а константа гидролиза по второй ступени $K_{г\,2}$ — с первой константой диссоциации кислоты. Эта связь выражается соотношениями:

$$K_{г\,1} = \frac{K_в}{K_{к\,2}}; \qquad K_{г\,2} = \frac{K_в}{K_{к\,1}}.$$

Поскольку первая константа диссоциации кислоты всегда больше второй, то константа гидролиза по первой ступени всегда больше, чем константа гидролиза по второй ступени:

$$K_{г\,1} > K_{г\,2}.$$

Из-за этого гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Кроме того, ионы, образующиеся при гидролизе по первой ступени (в рассмотренном примере — ионы $OH^-$), способствуют смещению равновесия второй ступени влево, т. е. также подавляют гидролиз по второй ступени. Аналогично проходит гидролиз солей, образованных слабым основанием многовалентного металла. Например, гидролиз хлорида меди (II) протекает по первой ступени с образованием хлорида гидроксомеди

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftarrows CuOHCl + HCl$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H_3O^+.$$

Гидролиз по второй ступени происходит в ничтожно малой степени:

$$CuOHCl + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + HCl$$

или

$$CuOH^+ + 2H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + H_3O^+.$$

Особенно глубоко протекает гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Согласно вышеприведенному выражению, константа гидролиза в этом случае обратно пропорциональна произведению констант протолиза кислоты и основания, т. е. ее значение особенно велико. Примером этого случая может служить гидролиз ацетата алюминия, протекающий до основных солей — ацетатов гидроксо- и дигидроксоалюминия:

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH;$$
$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2(CH_3COO) + CH_3COOH.$$

Рассмотрим для данного случая отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона. Эти процессы выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

$$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H_3O^+;$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-.$$

Итак, при гидролизе катиона образуются ионы $H_3O^+$, а при гидролизе аниона — ионы $OH^-$. Эти ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать; они соединяются, образуя молекулы воды. Это приводит к смещению обоих

равновесий вправо. Иначе говоря, гидролиз катиона и гидролиз аниона в этом случае усиливают друг друга.

Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, зависит от соотношения констант протолиза кислоты и основания, образующих соль. Если константа кислотности кислоты больше константы основности основания, то раствор имеет слабокислую реакцию, при обратном соотношении констант протолиза — слабощелочную.

Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли часто протекает необратимо, т. е. сопровождается полным разложением соли. Так, при взаимодействии в растворе соли алюминия, например $AlCl_3$, с карбонатом натрия выпадает осадок гидроксида алюминия и выделяется диоксид углерода

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

или

$$2\,Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\downarrow\ .$$

Кислые соли слабых кислот также подвергаются гидролизу. Однако здесь наряду с гидролизом происходит и диссоциация аниона кислой соли. Так, в растворе гидрокарбоната натрия одновременно протекают гидролиз иона $HCO_3^-$, приводящий к накоплению ионов $OH^-$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

и протолиз иона $HCO_3^-$, в результате которого образуются ионы $H_3O^+$:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+\ .$$

Таким образом, реакция раствора кислой соли может быть как щелочной (если гидролиз аниона преобладает над его диссоциацией), так и кислой (в обратном случае). Это определяется соотношением константы гидролиза соли и соответствующей константы кислотности кислоты. В рассмотренном примере константа гидролиза аниона превышает соответствующую константу кислотности кислоты, поэтому раствор имеет слабо щелочную реакцию. При обратном соотношении (например, при гидролизе $NaHSO_3$) реакция раствора кислая.

Протонная теория кислот и оснований рассматривает гидролиз как частный случай кислотно-основного равновесия: протон переходит от молекулы воды к данному иону или от данного иона к молекуле воды. Например, гидролиз иона аммония можно выразить уравнением:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3\ .$$

Глава 9

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

## 9.1. Степень окисления элементов

В простых веществах химическая связь — ковалентная неполярная. В двухцентровой двухэлектронной связи связывающая электронная пара симметрична и сосредоточена посредине межатомного расстояния. Оба взаимодействующих атома проявляют ковалентность равную сумме порядков всех связей данного атома с другими атомами молекулы. Взаимодействующие атомы не имеют эффективных зарядов — связь не полярна, электровалентности атомов равны нулю.

Если химическая связь образована двумя атомами с близкими электроотрицательностями, то также образуется ковалентная связь. Ковалентность также равна порядку связи, относящемуся к той его доле, которая соответствует неполярной ковалентной связи. Однако часть электронной плотности химической связи в некоторой мере смещена к более электроотрицательному атому. На этом атоме появляется эффективный отрицательный заряд, а на менее электроотрицательном — эффективный положительный заряд атома. Величина этого заряда есть электровалентность атома. Значит, при повышении полярности связи ковалентность атома убывает, а электровалентность — возрастает. В предельном случае полярной связи — ионной — связывающая электронная плотность полностью смещена к более электроотрицательному атому. Эффективные заряды на взаимодействующих атомах приобретают максимальные по модулю значения, а ковалентная составляющая связи отсутствует. Таким образом, в ионной связи ковалентность взаимодействующих атомов равна нулю, а электровалентность достигает экстремальных значений (рис. 9.1).



**Рис. 9.1. Изменение ковалентности и электровалентности центрального атома идеализированной молекулы состава $ЭX_4$ в зависимости от ионности химической связи; атом X одновалентный атом, типа H, F и т. п.**

Рис. 9.1 построен на основании того, что ковалентность атома определяется неполярной составляющей химической связи, а электровалентность – эффективными зарядами атомов. Из рис. 9.1 также видно, что, хотя ковалентность и электровалентности атомов изменяются различным образом, сумма ковалентности и модуля электровалентности, т. е. валентность, атома остается постоянной.

Для уравнивания и определения вида возможных продуктов многих химических реакций существует специальный метод, основанный на понятии степени окисления. Для примера рассмотрим несколько соединений (табл. 9.1).

*Таблица 9.1. Валентности и степени окисления атомов в некоторых соединениях*

| Молекула | Ионность связи, % | Атом | Ковалентность | Электровалентность | Валентность: $v = v_c + \|v_e\|$ | Степень окисления |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{(алмаз)}$ | 0 | 4 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| $SiH_4$ | 1,8 | Si | 3,93 | +0,07 | 4 | +4 |
| | | H | 0,98 | −0,02 | 1 | −1 |
| $CH_4$ | 3,1 | C | 3,87 | −0,13 | 4 | −4 |
| | | H | 0,97 | +0,03 | 1 | +1 |
| $CO_2$ | 15 | C | 3,40 | +0,60 | 4 | +4 |
| | | O | 1,70 | −0,30 | 2 | −2 |
| $SiF_4$ | 59 | Si | 1,64 | +2,36 | 4 | +4 |
| | | F | 0,41 | −0,59 | 1 | −1 |
| $H_2S$ | 3,1 | S | 1,94 | −0,06 | 2 | −2 |
| | | H | 0,97 | +0,03 | 1 | +1 |
| $SO_3$ | 15 | S | 5,10 | +0,90 | 6 | +6 |
| | | O | 1,70 | −0,30 | 2 | −2 |
| $MgCl_2$ | 51 | Mg | 0,98 | +1,02 | 2 | +2 |
| | | Cl | 0,49 | −0,51 | 1 | −1 |
| CsF | 89 | Cs | 0,11 | +0,89 | 1 | +1 |
| | | F | 0,11 | −0,89 | 1 | −1 |
| $HONO_2$ | H—O | H | 0,71 | +0,29 | 1 | +1 |
| | (H)O—N | O | 1,66 | −0,34 | 2 | −2 |
| | N═O | O | 1,90 | −0,10 | 2 | −2 |
| | | N | 3,80 | +1,20 | 5 | +5 |

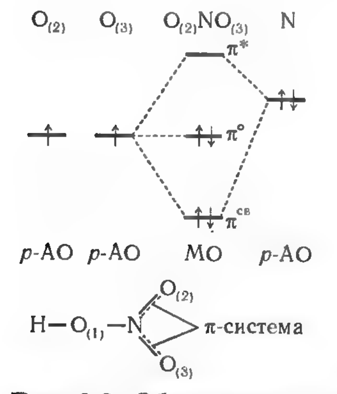



**Рис. 9.2. Образование трехцентровых МО из $p$-АО двух атомов кислорода и азота, расположенных перпендикулярно плоскости, проходящей через ядра атомов $O_{(2)}NO_{(3)}$.**

Из табл. 9.1 видно, что по мере увеличения ионности связи уменьшается доля ковалентности атома и увеличивается доля электровалентности атома при постоянстве его общей валентности. В последнем столбце табл. 9.1 приведены *значения валентности атома со знаком его электровалентности*; соответствующая величина называется *степенью окисления*.

Атом азота имеет всего четыре валентных орбитали, поэтому максимальная для него ковалентность равна четырем и, казалось бы, не может быть степени окисления равной пяти. Однако хорошо известно, что в молекуле азотной кислоты, ее производных и в ряде других соединений азот имеет степень окисления +5. В табл. 9.1 также приводится значение валентности азота, равное пяти. Поясним его происхождение.

Три электрона азота образуют три $\sigma$-связи с соседними атомами кислорода и еще два — делокализованную трехцентровую $\pi$-связь с атомами кислорода, не связанными с атомом водорода. Расщепление МО трехцентровой связи показано на рис. 9.2. Для трехцентровых МО характерно такое расщепление, когда одна орбиталь становится связывающей, другая — несвязывающей, а третья разрыхляющей. Определение порядка связи как полусуммы связывающих и разрыхляющих электронов в молекуле справедливо только для двухцентровых связей. Для многоцентровых и, в частности, для трехцентровой $\pi$-связи в молекуле азотной кислоты требуется другое, более строгое определение порядка связи. Связывающая $\pi$-МО дает вклад в порядок связи равный 1. В итоге ковалентность азота равна 4 (три $\sigma$- и одна $\pi$-связь). Рассмотрим вклад несвязывающей $\pi$-МО. Вид



данной МО таков, что электроны, описываемые ею, находятся практически только на атомах кислорода $O_{(2)}$ и $O_{(3)}$. При этом на атомах кислорода возникают избыточные отрицательные заряды (−0,5), а на атоме азота — избыточный положительный (+1,0). Значит вклад данной МО в ковалентность атома равен нулю, а вклад в электровалентность азота равен +1. В итоге сумма ковалентности и электровалентности азота, т. е. его валентность равна 5, а степень окисления — (+5).

Таким образом, степень окисления характеризует валентность и электроотрицательность атома элемента в составе молекулы. Если бы связи в молекуле были абсолютно ионными, то степень окисления равнялась бы электровалентностям атомов.

*Степенью окисления* называется заряд элемента, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов. Степень окисления является формализованным отображением общей валентности элемента в соединении, определяемой суммой его ковалентности и электровалентности.

Степени окисления можно рассчитать квантовохимически на основании рассмотрения распределения электронной плотности в молекуле. Однако гораздо раньше для расчета степеней окисления элемента в его соединениях выработаны простые и удобные эмпирические правила, не требующие трудоемких квантовохимических расчетов. Рассмотрим их.

*В простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю.* Нулевые значения степени окисления имеют, например, атомы в молекулах водорода ($H_2$), кислорода ($O_2$), серы ($S_2$, $S_4$, $S_6$, $S_8$, … $S_N$ где N обычно принимает значения порядка постоянной Авогадро), в чистых металлах (Me) и др.

В простых веществах только благородных газов, представляющих собой одноатомные молекулы при н.у., валентность элемента равна нулю. Атомы остальных элементов проявляют ненулевую валентность, например, валентность углерода в алмазе равна четырем. Однако степень окисления углерода при этом принимается равной нулю, так как нет преимущественных смещений электронной плотности между эквивалентными атомами углерода и, следовательно, нет оснований представить вещество алмаз состоящим из ионов $C^{4+}$ и $C^{4-}$. Поэтому степень окисления является лишь отображением валентности, но не совпадает с ней.

В сложных соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисления, но для большинства элементов она может принимать несколько значений[1)].

*Постоянную степень окисления имеют щелочные элементы* (+1), *бериллий, магний, щелочноземельные элементы* (+2), *фтор* (−1). *Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления* +1, *а в его соединениях с s-элементами и в некоторых других соединениях она равна* −1. *Степень окисления кислорода, как правило, равна* −2; *к важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения, где она равна* −1, *и фторид кислорода* $OF_2$, *в котором степень окисления кислорода равна* +2.

*Степень окисления иона элемента равна заряду иона.*

Для элементов с непостоянной степенью окисления ее значение всегда нетрудно подсчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Если расчет ведется для элемента,

1) При записи степени окисления у символа элемента справа вверху указывают сначала знак, а затем цифру, в то время как для реально существующих ионов и эффективных зарядов атомов указывают сначала цифру, а потом знак. Например, запись $Ca^{+2}$ формально означает кальций в степени окисления +2, а запись $Ca^{2+}$ отвечает реально существующему иону кальция с зарядом 2+. Степень окисления элемента также указывают римской цифрой в скобках, следующей сразу без пробела за названием или символом элемента, например, записи: железо(III) и Fe(III) используются для обозначения железа в степени окисления +3.

входящего в состав молекулярного иона, то сумма степеней окисления всех атомов в этом ионе равна заряду иона.

Определим в качестве примера степень окисления углерода в $CO$, $CO_2$, $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_5OH$. Обозначим ее через $x$. Тогда, помня, что степень окисления водорода равна +1, а кислорода −2, получим:

| | | |
|---|---|---|
| $CO$ | $x + (-2) = 0$ | $x = +2;$ |
| $CO_2$ | $x + 2(-2) = 0$ | $x = +4;$ |
| $CH_4$ | $x + 4(+1) = 0$ | $x = -4;$ |
| $C_2H_6$ | $2x + 6(+1) = 0$ | $x = -3;$ |
| $C_2H_5OH$ | $2x + 6(+1) + (-2) = 0$ | $x = -2.$ |

Для установления степени окисления элементов в соединениях можно пользоваться таблицей электроотрицательностей элементов (см. разд. 4.4.1). При этом следует иметь в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а йода 2,6. Поэтому в соединении $PI_3$ общие электроны смещены к атомам йода, и степени окисления фосфора и йода равны соответственно +3 и −1. Однако в нитриде йода $I_3N$ степени окисления азота и йода равны −3 и +1, поскольку электроотрицательность азота (3,07) выше элекроотрицательности йода.

**9.1.1. *Окислительно-восстановительные реакции.*** Все химические реакции можно разбить на две группы. В реакциях первой группы степень окисления всех элементов, входящих в состав реагирующих веществ, остается неизменной, а в реакциях второй группы степень окисления одного или нескольких элементов изменяется.

В качестве примера реакций первой группы можно привести реакцию нейтрализации:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O\,.$$

Примером реакции второй группы может служить взаимодействие металла с кислотой:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow\,.$$

Если при реакции нейтрализации ни один элемент не изменяет своей степени окисления, то во втором примере степень окисления цинка изменяется от 0 до +2, а водорода — от +1 до 0. *Реакции, в результате которых изменяются степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.*

Окислительно-восстановительные реакции имеют очень большое значение в биологических системах. Фотосинтез, дыхание, пищеварение — все это цепи окислительно-восстановительных реакций. В технике значение окислительно-восстановительных реакций также очень велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных соединений.

Простым примером окислительно-восстановительной реакции может служить реакция образования ионного соединения из простых веществ, например, взаимодействие натрия с хлором:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl\,.$$

Эта реакция, как всякая гетерогенная реакция, протекает в несколько стадий. В ходе одной из них атомы натрия превращаются в положительно заряженные ионы; степень окисления натрия изменяется от 0 до +1:

$$Na - e^- = Na^+\,.$$

Такой процесс — *отдача электронов, сопровождающаяся повышением степени окисления элемента, — называется окислением.*



Электроны, отдаваемые натрием, принимаются атомами хлора, которые превращаются при этом в отрицательно заряженные ионы; степень окисления хлора изменяется от 0 до −1:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-\,.$$

*Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления элемента,* называется *восстановлением.*

Таким образом, в рассматриваемой реакции натрий окисляется, а хлор восстанавливается.

*Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент,* называется *восстановителем, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент, — окислителем.* Следовательно, в данном примере натрий — восстановитель, а хлор — окислитель.

Из уравнений процессов восстановления и окисления видно, что одна молекула хлора, восстанавливаясь, присоединяет два электрона, а окисление одного атома натрия сопровождается отдачей одного электрона. Общее число электронов в системе не изменяется: *число электронов, отдаваемых атомами восстановителя (натрия), равно числу электронов, присоединяемых молекулами окислителя (хлора).* Поэтому одна молекула хлора может окислить два атома натрия.

**9.1.2. *Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.*** Окислительно-восстановительные реакции обычно уравнивают одним из двух ниже рассмотренных методов: методом электронного баланса и методом полуреакций.

**Метод электронного баланса**. Метод электронного баланса уравнивания окислительно-восстановительных реакций заключается в выполнении следующего правила: *число электронов, отданных всеми частицами восстановителей, всегда равно числу электронов, присоединенных всеми частицами окислителей в данной реакции.*

Уравнивание окислительно-восстановительных реакций этим методом требует знания формул исходных веществ и продуктов реакции, умения рассчитывать степени окисления элементов в молекулах и ионах и строгого соблюдения очередности действий. Проиллюстрируем это на конкретном примере окисления сульфита калия дихроматом калия в кислой среде.

1. Сначала определяют изменяющиеся степени окисления элементов

$$K_2Cr_2^{6+}O_7 + K_2S^{+4}O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2^{+3}(SO_4)_3 + K_2S^{+6}O_4 + H_2O$$

и условно записывают процессы окисления и восстановления элементов в их соединениях:

окислитель $Cr^{+6} \longrightarrow Cr^{+3}$ — восстановленная форма;
(процесс восстановления)
восстановитель $S^{+4} \longrightarrow S^{+6}$ — окисленная форма.
(процесс окисления)

2. Затем составляется электронный баланс. Для этого подсчитывают число электронов, которое нужно присоединить всеми атомами окислителя входящими в состав молекулы-окислителя, и прибавляют их число в левой части схемы процесса восстановления. В данном примере хром из степени окисления +6 переходит в степень окисления +3, поэтому нужно прибавить 3 электрона ($3e^-$). Однако в молекуле окислителя $K_2Cr_2O_7$ содержится два атома хрома, тогда в соответствующей схеме указываются эти два атома хрома слева и справа и увеличивается в 2 раза число присоединяемых электронов. Аналогично поступают

и с восстановителем, только теперь в левой части схемы отнимают электроны. В результате имеем:

$$2Cr^{+6} + 6e^- = 2Cr^{+3};$$
$$S^{+4} - 2e^- = S^{+6}.$$

Электронный баланс достигается тогда, когда числа электронов в каждой из этих схем, взятых целое число раз, равны друг другу. Видно, что молекула окислителя присоединяет в 3 раза больше электронов, чем молекула восстановителя их отдает. Поэтому, чтобы соблюдался электронный баланс второй процесс — окисление восстановителя — должен осуществляться в три раза чаще, чем первый. Это отражается коэффициентами справа от записанных схем:

$$\begin{array}{l|l} 2Cr^{+6} + 6e^- = 2Cr^{+3} & 1 \\ S^{+4} - 2e^- = \quad S^{+6} & 3. \end{array}$$

3. Полученные коэффициенты ставим перед окислителем и восстановителем в левой части уравнения и перед продуктами их восстановления и окисления — в правой части уравнения (коэффициент 1 не пишется):

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + H_2O.$$

4. Уравнивают ионы металла, не изменяющие своей степени окисления, а участвующие лишь в связывании анионов среды. В данном примере такими ионами являются ионы $K^+$, входившие в состав дихромата калия. После перехода хрома в состав молекулы сульфата хрома они остались несвязанными. За счет среды реакции — серной кислоты они объединяются с сульфат-ионами. Поэтому для уравнивания этих ионов калия переписываем их в правую часть уравнения в составе новой молекулы сульфата калия:

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

5. Определяют коэффициент перед средой. Средой является серная кислота, которая поставляет сульфатные группы $SO_4^{2-}$ для связывания катионов в виде солей. В правой части уравнения видно, что в составе солей находится 7 сульфатных групп, причем 3 из них получилиь в результате окисления сульфита калия. Значит, на солеобразование потребовались оставшиеся 4 сульфатные группы. Поэтому перед формулой серной кислоты в уравнении реакции ставим коэффициент 4:

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + H_2O.$$

6. Уравнивают число атомов водорода за счет подбора коэффициента в правой части уравнения перед водой (коэффициент равен 4):

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O.$$

7. Проверяется правильность подбора коэффициентов подсчетом числа атомов кислорода слева и справа в уравнении реакции:

$$7 + 9 + 16 = 12 + 16 + 4$$
$$32 = 32.$$

Равенство имеется, значит, в уравнении реакции стрелку $\longrightarrow$ можно заменить знаком равенства, уравнение реакции составлено:

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O.$$

**Метод полуреакций.** Метод применяется для уравнивания реакций, протекающих в растворах. При этом отпадает необходимость в определении степеней окисления. Часто при уравнивании этим методом сначала неизвестны и продукты реакции — они выявляются в ходе самого уравнивания. Однако



для правильного применения этого метода необходимо уметь записывать ионно-молекулярные реакции. Рассмотрим тот же самый пример.

Запишем исходные вещества реакции окисления сульфита калия дихроматом калия в ионно-молекулярной форме. При этом учитываем, что все сильные электролиты записывают в виде ионов:

$$2K^+ + Cr_2O_7^{2-} + 2K^+ + SO_3^{2-} + H^+ + HSO_4^- \longrightarrow \cdots$$

Известно, что в кислой среде дихромат-ион, восстанавливаясь, переходит в ион хрома $Cr^{3+}$, а сульфит-ион, окисляясь, превращается в сульфат-ион. Запишем эти процессы в виде двух полуреакций:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}; \qquad SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}.$$

Цель дальнейших действий заключается в том, чтобы в данных полуреакциях вместо стрелок, отражающих возможное направление реакции, поставить знаки равенства. Это можно будет сделать тогда, когда в левой и правой частях каждой полуреакции будут совпадать виды элементов, число их атомов и суммарные заряды всех частиц. Чтобы добиться этого, используют дополнительные ионы и молекулы среды. Обычно ими являются ионы водорода (в кислой среде), гидроксид-ионы (в щелочной) и молекулы воды. В первой полуреакции слева содержится два атома хрома, а в правой части — один. Уравниваем их число, ставя коэффициент 2 в правой части:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}; \qquad SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}.$$

Теперь в каждой полуреакции уравнены числа атомов хрома и серы, однако не равны числа атомов кислорода. Дополнительные атомы кислорода в полуреакциях вводятся добавлением молекул воды в правой или левой частях уравнений полуреакций. В первой полуреакции справа не хватает семи атомов кислорода, поэтому добавляем там семь молекул воды. Во второй полуреакции теперь слева не хватает уже одного атома кислорода, поэтому добавляем слева одну молекулу воды:

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O; \qquad SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-}.$$

Однако теперь появились атомы водорода в обеих полуреакциях. Их число уравнивают соответствующим добавлением в другой части уравнения эквивалентного числа ионов водорода:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O; \qquad SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Теперь уравнены все элементы, входящие в уравнения полуреакций. Осталось уравнять заряды частиц. В правой части первой полуреакции сумма всех зарядов частиц равна 6+, в то время как слева заряд равен 12+. Равенства зарядов добиваемся добавлением в левой части уравнения шести отрицательных зарядов в виде электронов ($6e^-$). Аналогично, в уравнении второй полуреакции необходимо вычесть слева $2e^-$. Теперь можем поставить и знаки равенства в уравнениях обеих полуреакций:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{(восстановление)}$$
$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad \text{(окисление)}.$$

В рассматриваемом примере отношение числа электронов, принимаемых в процессе восстановления, к числу электронов, высвобождающихся при окислении, равно 6 : 2. Для получения суммарного уравнения реакции надо, суммируя уравнения процессов восстановления и окисления, учесть это соотношение — умножить уравнение восстановления на 2, а уравнение окисления — на 6. Или,

сокращая данные множители на 2, уравнение окисления умножаем на 1, а уравнение восстановления — на 3. При этом в записи обычно справа от вертикальной черты проставляются необходимые множители:

$$\begin{array}{r|l} Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7H_2O & 1 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2\,H^+ & 3 \end{array}$$

Умножая на полученные коэффициенты все члены уравнений полуреакций и суммируя между собой только правые и только левые их части, получаем окончательное уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$3SO_3^{2-} + 3H_2O - 6e^- = 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- + 3SO_3^{2-} + 3H_2O - 6e^- = 2\,Cr^{3+} + 7H_2O + 3SO_4^{2-} + 6\,H^+$$

Сокращая подобные члены, находим:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3SO_3^{2-} = 2Cr^{3+} + 4H_2O + 3SO_4^{2-}.$$

Полученное уравнение реакции может быть представлено и в молекулярной форме добавлением необходимых ионов в левую и правую части уравнения:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+ + 3SO_3^{2-} = 2\,Cr^{3+} + 4H_2O + 3SO_4^{2-}$$
$$+2\,K^+ + 4SO_4^{2-} + 6\,K^+ = +2\,K^+ + 4SO_4^{2-} + 6\,K^+$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

## 9.2. Важнейшие окислители и восстановители

Какие вещества могут проявлять свойства окислителей, а какие — восстановителей? Как уже говорилось, окислитель содержит в своем составе элемент, понижающий свою степень окисления, а восстановитель содержит элемент, степень окисления которого повышается в ходе реакции. Следовательно, окислителями могут быть прежде всего соединения высших, а восстановителями — низших степеней окисления, присущих данному элементу.

Металлы проявляют в своих соединениях обычно положительную степень окисления, и низшая их степень окисления равна нулю. Иначе говоря, низшей степенью окисления они обладают только в свободном состоянии[2)]. Действительно, все свободные металлы способны, хотя и в различной степени, проявлять восстановительные свойства. На практике в качестве восстановителей применяют алюминий, магний, натрий, калий, цинк и некоторые другие металлы. Если металлу присущи несколько степеней окисления, то те его соединения, в которых он проявляет низшую из них, также обычно являются восстановителями, например, соединения железа (II), олова (II), хрома (II), меди (I).

Окислителями могут быть те соединения металлов, в которых степень окисления металла велика — равна номеру группы, в которой находится металл, или близка к нему. На практике применяют, в частности: аммиачный раствор оксида серебра, аммиачный раствор сульфата меди (II), хлорид ртути (II), диоксид свинца $PbO_2$, хлорид железа(III), хромат и дихромат калия ($K_2CrO_4$ и $K_2Cr_2O_7$), перманганат калия $KMnO_4$, диоксид марганца $MnO_2$.

Неметаллы проявляют как положительную, так и отрицательную степень окисления. Естественно, что соединения, содержащие неметаллы в высших положительных степенях окисления, могут быть окислителями, а соединения,

[2)] Металлы могут проявлять и отрицательные степени окисления, но это встречается редко (см. разд. 11.3).



в которых неметалл проявляет отрицательную степень окисления, — восстановителями.

К широко применяемым в промышленности восстановителям относятся водород, углерод (в виде угля или кокса) и монооксид углерода CO.

К сильным окислителям принадлежат неметаллы верхней части VI и VII групп периодической системы. Сильные окислительные свойства этих веществ объясняются большой электроотрицательностью их атомов. Сильнее всего окислительные свойства выражены у фтора, но в практике чаще пользуются в качестве окислителей кислородом, хлором и бромом.

К соединениям, применяемым в качестве окислителей, относятся также кислоты. Наибольшее практическое значение имеют соляная, серная и азотная кислоты. При этом элементом окислителем в соляной кислоте является водород, в азотной — азот, в разбавленной серной — водород, в концентрированной — сера. Поэтому уравнение процесса восстановления соляной и разбавленной серной кислот имеет вид:

$$2H^+ + 2e^- = H_2\,.$$

Азотная кислота, в зависимости от ее концентрации, температуры и природы восстановителя, может восстанавливаться до различных степеней окисления азота. Одним из обычных продуктов ее восстановления является оксид азота NO:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O.$$

При восстановлении концентрированной серной кислоты также могут образовываться различные продукты. Одним из них может быть диоксид серы:

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O.$$

Из других соединений неметаллов, применяемых в качестве окислителей, можно указать на пероксид водорода, соли кислот, в которых кислотообразующий элемент проявляет высокую степень окисления — хлораты ($KClO_3$), перхлораты ($KClO_4$).

## 9.3. Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление

Соединения высшей степени окисления, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисления элемента может в этом случае только понижаться. Соединения низшей степени окисления могут быть, наоборот, только восстановителями; здесь степень окисления элемента может только повышаться. Если же элемент находится в промежуточной степени окисления, то его атомы могут, в зависимости от условий, как принимать, так и отдавать электроны. В первом случае степень окисления элемента будет понижаться, во втором — повышаться. Поэтому соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, *обладают окислительно-восстановительной двойственностью* — способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями.

Так, азот образует соединения, в которых степень его окисления изменяется от −3 (аммиак и соли аммония) до +5 (азотная кислота и ее соли). Азот, входящий в состав аммиака, может выступать только в качестве восстановителя, азот азотной кислоты — только в качестве окислителя. Азотистая же кислота $HNO_2$ и ее соли, где степень окисления азота равна +3, вступают в реакции как с сильными окислителями, так и с сильными восстановителями. В первом случае $HNO_2$ окисляется до азотной кислоты, во втором — восстанавливается обычно до оксида азота NO. В качестве примеров окислительно-восстановительной

двойственности азотистой кислоты можно привести реакции:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O;$$

$$2HNO_2 + H_2S = 2NO + S + 2H_2O.$$

Кроме азотистой кислоты окислительно-восстановительной двойственностью обладают сера, йод, пероксид водорода и ряд других веществ.

Вещества, содержащие элемент в промежуточной степени окисления, обладают в ряде случаев еще одним характерным свойством. Оно состоит в том, что в определенных условиях такое вещество претерпевает процесс, в ходе которого часть элемента окисляется, а часть — восстанавливается. Этот процесс называется ***самоокислением-самовосстановлением***. Так, при взаимодействии хлора с водой получается смесь соляной и хлорноватистой (HClO) кислот:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Здесь и окисление, и восстановление претерпевает хлор:

$$Cl_2 + 2H_2O - 2e^- = 2HClO + 2H^+ \quad \text{(окисление);}$$

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \quad \text{(восстановление).}$$

Самоокисление-самовосстановление называют еще ***диспропорционированием***.

Некоторые сложные вещества в определенных условиях (обычно при нагревании) претерпевают ***внутримолекулярное окисление-восстановление***. При этом процессе одна составная часть вещества служит окислителем, а другая — восстановителем. Примерами внутримолекулярного окисления-восстановления могут быть многие процессы термической диссоциации. Так, в ходе термической диссоциации водяного пара

$$2H_2O = 2H_2 + O_2,$$

кислород окисляется (его степень окисления возрастает от −2 до 0), а водород восстанавливается (его степень окисления уменьшается от +1 до 0).

Другим примером может служить реакция разложения нитрита аммония, применяемая в лабораторной практике для получения чистого азота:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Здесь ион $NH_4^+$ окисляется, а ион $NO_2^-$ восстанавливается до свободного азота.

**9.3.1. *Химические источники электрической энергии.*** Мы уже знаем, что при любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю. Так, при опускании цинковой пластинки в раствор сульфата меди происходит реакция

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}.$$

Здесь восстановитель — цинк — отдает электроны. Эта *полуреакция* выражается уравнением:

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}.$$

Окислитель — ион меди — принимает электроны. Уравнение этой полуреакции имеет вид:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu.$$

В рассматриваемом примере обе полуреакции протекают в месте соприкосновения цинка с раствором, так что электроны непосредственно переходят от атомов цинка к ионам меди. Можно, однако, осуществить эту реакцию таким способом, что окислительная и восстановительная полуреакции окажутся пространственно разделенными, а электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока — по внешней цепи. Этот направленный поток электронов представляет собою электрический ток. При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия будет превращена в электрическую энергию, которую можно использовать, включив во внешнюю цепь устройство, потребляющее электрическую энергию (например, электронагревательный прибор, электрическую лампу и т. п.).



Устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются ***гальваническими элементами***. Их называют также ***химическими источниками электрической энергии*** или ***химическими источниками тока*** (сокращенно ХИТ).

В технике гальваническими элементами принято называть только ХИТ, в которых протекают практически необратимые реакции. Такие ХИТ обычно нельзя перезаряжать: они предназначены для однократного использования (в один или несколько приемов). ХИТ, в которых протекают практически обратимые реакции, называют ***аккумуляторами***: их можно перезаряжать и использовать многократно.

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление — на другом. Таким образом, электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи.

Рассмотрим в качестве примера медно-цинковый гальванический элемент, работающий за счет энергии приведенной выше реакции между цинком и сульфатом меди (рис. 9.3). Этот элемент (элемент Якоби—Даниэля) состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод), и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод). Оба раствора соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала.

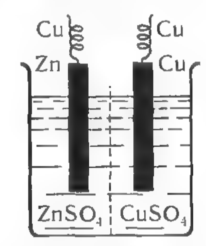



**Рис. 9.3. Схема медно-цинкового гальванического элемента.**

При работе элемента, т. е. при замкнутой цепи, цинк окисляется: на поверхности его соприкосновения с раствором атомы цинка превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду. Вся совокупность этих процессов схематически изображается уравнением полуреакции, или *электрохимическим уравнением*:

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}.$$

На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с выходящими из раствора дегидратирующимися ионами меди; образуются атомы меди, выделяющиеся в виде металла. Соответствующее электрохимическое уравнение имеет вид:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu.$$

Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе, получится при сложении уравнений обеих полуреакций. Таким образом, при работе гальванического элемента электроны от восстановителя переходят к окислителю по внешней цепи, на электродах идут электрохимические процессы, в растворе наблюдается направленное движение ионов.

Направление движения ионов в растворе обусловлено протекающими у электродов электрохимическими процессами. Как уже сказано, у цинкового электрода катионы выходят в раствор, создавая в нем избыточный положительный заряд, а у медного электрода раствор, наоборот, все время обедняется катионами, так что здесь раствор заряжается отрицательно. В результате этого создается электрическое поле, в котором катионы, находящиеся в растворе ($Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$), движутся от цинкового электрода к медному, а анионы $SO_4^{2+}$ — в обратном направлении. В итоге жидкость у обоих электродов остается электронейтральной. Схема движения электронов и ионов при работе медно-цинкового элемента показана на рис. 9.4.

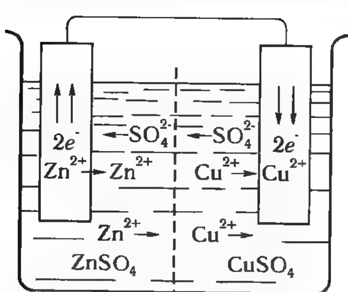



**Рис. 9.4. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового гальванического элемента.**

Электрод, на котором протекает окисление, называется *анодом*. Электрод, на котором протекает восстановление, называется *катодом*. В медно-цинковом элементе цинковый электрод — анод, а медный — катод.

Протекающая в гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция представляет собой сложный процесс. Она включает собственно электрохимические стадии (превращения атомов, ионов или молекул на электродах), перенос электронов, перенос ионов. Все эти стадии сопряжены между собой и протекают с одной и той же скоростью; число электронов, которые за единицу времени отдает цинк, равно числу электронов, принимаемых за это же время ионами меди. Поэтому скорость реакции, протекающей в гальваническом элементе, пропорциональна количеству электричества, перенесенного по цепи в единицу времени, т. е. силе тока в цепи.

Электрический ток, протекающий по внешней цепи гальванического элемента, может производить полезную работу. Но работа, которую можно выполнить за счет энергии химической реакции, зависит от ее скорости: она максимальна при бесконечно медленном — обратимом — проведении реакции. Следовательно, работа, которую можно произвести за счет реакции, протекающей в гальваническом элементе, зависит от величины отбираемого от него тока. Если, увеличивая сопротивление внешней цепи, уменьшать ток до бесконечно малого значения, то и скорость реакции в элементе тоже будет бесконечно малой, а работа — максимальной. Теплота, выделяемая во внутренней цепи элемента, будет при этом, наоборот, минимальна.

Работа электрического тока выражается произведением количества прошедшего по цепи электричества на напряжение. В медно-цинковом элементе при окислении одной молярной массы эквивалентов цинка и одновременном восстановлении одной молярной массы эквивалентов ионов меди по цепи пройдет количество электричества, численно равное одному фарадею[3] ($F = 96485$ Кл/моль), так что полезная работа $W$, которую ток может совершить, будет равна

$$W' = FU,$$

где $U$ — напряжение между полюсами элемента.

Но поскольку эта работа зависит от силы тока, то и напряжение между полюсами элемента тоже зависит от силы тока ($F$ — величина постоянная). В предельном случае, отвечающем обратимому протеканию реакции, напряжение будет максимальным. Максимальное значение напряжения гальванического элемента, соответствующее обратимому протеканию реакции, называется *напряжением гальванического элемента* (*электродвижущей силой*) и обозначается $\mathcal{E}$.

[3] В расчетах будем пользоваться приближенным значением этой величины (96500 Кл/моль).



Для этого предельного случая полезная работа, производимая электрическим током в медно-цинковом элементе при взаимодействии одной молярной массы эквивалентов цинка с одной молярной массой эквивалентов ионов меди, выразится уравнением

$$W'_{\text{макс}} = FU_{\text{макс}} = F\mathcal{E},$$

где $\mathcal{E} = U_{\text{макс}}$ — напряжение гальванического элемента.

Ясно, что при взаимодействии одного моля атомов цинка с одним молем ионов меди уравнение примет вид:

$$W_{\text{макс}} = 2W'_{\text{макс}} = 2F\mathcal{E}.$$

В общем случае при растворении (или выделении) одного моля вещества, ионы которого имеют заряд, равный $n$, максимальная полезная работа связана с напряжением гальванического элемента уравнением:

$$W = nF\mathcal{E}.$$

При постоянных температуре и давлении максимальная полезная работа реакции равна взятому с обратным знаком изменению энергии Гиббса $\Delta G$. Отсюда:

$$\Delta G = -nF\mathcal{E}.$$

Если концентрации (точнее говоря, активности) веществ, участвующих в реакции, равны единице, т. е. если соблюдаются стандартные условия, то напряжение гальванического элемента называется его *стандартным напряжением* и обозначается $\mathcal{E}^\circ$. При этом последнее уравнение принимает вид:

$$\Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ.$$

Учитывая, что стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с ее константой равновесия соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_c,$$

получим уравнение, связывающее стандартное напряжение гальванического элемента с константой равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$RT\ln K_c = nF\mathcal{E}^\circ.$$

Измерения электродвижущих сил можно производить с высокой точностью. Эти измерения представляют собой один из наиболее точных методов определения стандартных энергий Гиббса, а следовательно, и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах.

Окислительно-восстановительная реакция протекает в гальваническом элементе несмотря на то, что окислитель и восстановитель непосредственно друг с другом не соприкасаются. Для того чтобы понять, как это происходит, как возникает напряжение гальванического элемента при пространственном разделении процессов окисления и восстановления, рассмотрим более детально явления, происходящие на границах раздела фаз в гальваническом элементе.

Прямые опыты с применением радиоактивных индикаторов показывают, что если привести металл (M) в контакт с раствором его соли, то ионы металла ($M^{n+}$) переходят из металлической фазы в раствор и из раствора в металл. Поскольку энергетическое состояние ионов в этих фазах неодинаково, то в первый момент после установления контакта ионы металла переходят из металла в раствор и в обратном направлении с различной скоростью. Если преобладает переход ионов из металлической фазы в раствор, то раствор приобретает положительный заряд, а металлический электрод заряжается отрицательно. По

мере увеличения этих зарядов переход катионов в одноименно заряженный раствор затрудняется, так что скорость этого процесса уменьшается, скорость же перехода катионов из раствора на отрицательно заряженный электрод возрастает. В результате скорости обоих процессов выравниваются и между металлом и раствором устанавливается равновесие:

$$M^{n+}(\text{металл}) \rightleftarrows M^{n+}(\text{раствор}).$$

При этом металлический электрод оказывается заряженным отрицательно, а раствор — положительно. Если при установлении контакта металл — раствор скорость перехода катионов из металла в раствор была меньше, чем скорость их перехода в обратном направлении, то между электродом и раствором также устанавливается равновесие; но в этом случае электрод заряжается положительно, а раствор — отрицательно.

В элементе Якоби—Даниэля соответствующие равновесия устанавливаются между цинковым электродом и раствором сульфата цинка

$$Zn^{2+}(\text{металл}) \rightleftarrows Zn^{2+}(\text{раствор } ZnSO_4),$$

а также между медным электродом и раствором сульфата меди:

$$Cu^{2+}(\text{металл}) \rightleftarrows Cu^{2+}(\text{раствор } CuSO_4).$$

В разомкнутом элементе имеются еще две границы раздела фаз: между растворами сульфатов цинка и меди, а также медью и цинком (см. рис. 9.3). Граница между растворами не оказывает существенного влияния ни на величину напряжения гальванического элемента, ни на протекание реакции при работе элемента. Что же касается границы между металлами, то через нее могут проходить не ионы, как в случае границы металл — раствор, а электроны [4]. И здесь, вследствие неодинакового энергетического состояния электронов в меди и в цинке, первоначальные скорости перехода электронов из одного металла в другой и в обратном направлении различны. Однако и в этом случае быстро устанавливается равновесие, при котором металлы также приобретают заряды противоположного знака:

$$e^-(\text{медь}) \rightleftarrows e^-(\text{цинк}).$$

Таким образом, при разомкнутой цепи на трех имеющихся в элементе Якоби—Даниэля границах раздела фаз устанавливаются равновесия, причем фазы заряжаются. В результате энергетическое состояние электронов на концах разомкнутой цепи оказывается неодинаковым: на том медном проводнике, который соприкасается с цинковым электродом, энергия Гиббса электронов выше, а на том, который соединен с медным электродом, — ниже. Разность энергий Гиббса электронов на концах цепи и определяет напряжение данного элемента.

При замыкании внешней цепи электроны перемещаются от цинкового электрода к медному. Поэтому равновесия на фазовых границах нарушаются; происходит направленный переход ионов цинка из металла в раствор, ионов меди — из раствора в металл, электронов — от цинка к меди: протекает окислительно-восстановительная реакция.

В принципе, электрическую энергию может дать любая окислительно-восстановительная реакция. Однако число реакций, практически используемых в химических источниках электрической энергии, невелико. Это связано с тем, что не всякая окислительно-восстановительная реакция позволяет создать гальванический элемент, обладающий технически ценными свойствами (высокое и практически постоянное напряжение, возможность отбирания больших токов,

[4] Диффузия атомов и ионов из металла в металл происходит много медленнее и практически не влияет на установление равновесия на границе между металлами.



длительная сохранность и др.). Кроме того, многие окислительно-восстановительные реакции требуют расхода дорогостоящих веществ.

В отличие от медно-цинкового элемента, во всех современных гальванических элементах и аккумуляторах используют не два, а один электролит; такие источники тока значительно удобнее в эксплуатации. Например, в свинцовых аккумуляторах электролитом служит раствор серной кислоты.

Почти во всех выпускаемых в настоящее время гальванических элементах анод изготовляется из цинка, а в качестве вещества для катода обычно применяются оксиды менее активных металлов.

Химические источники электрической энергии применяются в различных отраслях техники. В средствах связи (радио, телефон, телеграф) и в электроизмерительной аппаратуре они служат источниками электропитания, на автомобилях, самолетах, тракторах применяются для приведения в действие стартеров и других устройств, на транспорте, в переносных фонарях с их помощью производится освещение.

Все обычные ХИТ не свободны от двух недостатков. Во-первых, стоимость веществ, необходимых для их работы (например, свинца, кадмия), высока. Во-вторых, отношение количества энергии, которую может отдать элемент, к его массе мало. Важно иметь элементы, при работе которых расходовались бы дешевые вещества с малой плотностью, подобные жидкому или газообразному топливу (природный газ, керосин, водород и др.). Такие гальванические элементы называются *топливными*. (см. разд. 38.3).

## 9.4. Электродные потенциалы

Каждая окислительно-восстановительная реакция слагается из полуреакций окисления и восстановления. Когда реакция протекает в гальваническом элементе или осуществляется путем электролиза, то каждая полуреакция протекает на соответствующем электроде; поэтому полуреакции называют также *электродными процессами*.

Выше было показано, что протекающей в гальваническом элементе окислительно-восстановительной реакции соответствует напряжение этого элемента $\mathcal{E}$, связанное с изменением энергии Гиббса $\Delta G$ реакции уравнением:

$$\Delta G = -nF\mathcal{E}.$$

В соответствии с разделением окислительно-восстановительной реакции на две полуреакции, напряжение (электродвижущую силу) также принято представлять в виде разности двух величин, каждая из которых отвечает данной полуреакции. Эти величины называются *электродными потенциалами* или электродными напряжениями.

Для медно-цинкового элемента реакция, протекающая при его работе

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

разбивается на полуреакции:

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}; \qquad Cu^{2+} + 2e^- = Cu .$$

Соответственно напряжение этого элемента ($\mathcal{E}$) можно представить как разность электродных потенциалов ($\varphi$), один из которых ($\varphi_{Cu|Cu^{2+}}$) отвечает второй, а другой ($\varphi_{Zn|Zn^{2+}}$) — первой из записанных полуреакций:

$$\mathcal{E} = \varphi_{Cu|Cu^{2+}} - \varphi_{Zn|Zn^{2+}} .$$

При этом изменение энергии Гиббса $\Delta G_1$, которое отвечает термодинамически обратимому восстановлению одного моля ионов меди, равно

$$\Delta G_1 = -2F\varphi_{Cu|Cu^{2+}},$$

а изменение энергии Гиббса $\Delta G_2$, отвечающее термодинамически обратимому окислению одного моля атомов цинка, равно

$$\Delta G_2 = -2F\varphi_{Zn|Zn^{2+}}.$$

В общем случае любому электродному процессу

$$Ox + ne^- = Red$$

соответствует электродный потенциал $\varphi$ и изменение энергии Гиббса $\Delta G$, равное:

$$\Delta G = -nF\varphi.$$

Здесь Red и Ox — сокращения латинских слов, обозначающие восстановленную и окисленную формы веществ, участвующих в электродном процессе.

В дальнейшем, говоря об электродных процессах, мы будем записывать их уравнения в сторону восстановления (за исключением, конечно, тех случаев, когда речь будет идти именно об окислении).

В результате изучения потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от следующих трех факторов: 1) от природы веществ — участников электродного процесса, 2) от соотношения между концентрациями[5] этих веществ и 3) от температуры системы. Эта зависимость выражается уравнением Нернста (В. Нернст, 1889 г.):

$$\varphi = \varphi^\circ + 2{,}3\frac{RT}{nF}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Здесь $\varphi^\circ$ — стандартный электродный потенциал данного процесса — константа, физический смысл которой рассмотрен ниже; $R$ — газовая постоянная; $T$ — абсолютная температура; $n$ — число электронов, принимающих участие в процессе; $F$ — постоянная Фарадея; [Ox] и [Red] — произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной (Ox) и в восстановленной (Red) формах.

Физический смысл величины $\varphi^\circ$ становится ясным при рассмотрении случая, когда концентрации (активности) всех веществ, участвующих в данном электродном процессе, равны единице. При этом условии второе слагаемое правой части уравнения обращается в нуль ($\lg 1 = 0$) и уравнение принимает вид:

$$\varphi = \varphi^\circ.$$

Концентрации (активности), равные единице, называются стандартными концентрациями (активностями). Поэтому и потенциал, отвечающий этому случаю, называется стандартным потенциалом. Итак, *стандартный электродный потенциал* — это потенциал данного электродного процесса при концентрациях (точнее говоря, активностях) всех участвующих в нем веществ, равных единице.

Таким образом, в уравнении электродного потенциала первое слагаемое ($\varphi^\circ$) учитывает влияние на его величину природы веществ, а второе $\left(2{,}3\frac{RT}{nF}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$ — их концентраций. Кроме того, оба члена изменяются с температурой.

Для обычной при электрохимических измерениях стандартной температуры (25 °C = 298 K), при подстановке значений постоянных величин [$R$ = 8,31 Дж/(моль·K), $F$ = 96500 Кл/моль] уравнение принимает вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + 2{,}3\cdot 8{,}31\cdot\frac{298}{n\cdot 96500}\lg\frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}.$$

[5] Строго говоря, величина электродного потенциала зависит от соотношения не концентраций, а активностей веществ; во всех рассматриваемых далее уравнениях вместо концентрации должна стоять активность. Но при невысоких концентрациях растворов погрешность, вносимая заменой активности на концентрацию, невелика.



Для построения численной шкалы электродных потенциалов нужно потенциал какого-либо электродного процесса принять равным нулю. В качестве эталона для создания такой шкалы принят электродный процесс

$$2H^+ + 2e^- = H_2.$$

Изменение энергии Гиббса, связанное с протеканием этой полуреакции при стандартных условиях, принимается равным нулю. В соответствии с этим и стандартный потенциал данного электродного процесса принят равным нулю. Все электродные потенциалы, приводимые в настоящей книге, а также в большинстве других современных изданий, выражены по этой, так называемой водородной шкале.

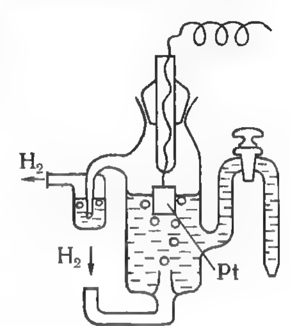



**Рис. 9.5. Водородный электрод.**

Приведенный выше электродный процесс осуществляется на *водородном электроде*. Последний представляет собой платиновую пластинку, электролитически покрытую губчатой платиной и погруженную в раствор кислоты, через который пропускается водород (рис. 9.5).

Водород хорошо растворяется в платине; при этом молекулы водорода частично распадаются на атомы (пластина катализирует этот распад). На поверхности соприкосновения платины с раствором кислоты может протекать окисление атомов или восстановление ионов водорода. Платина при этом практически не принимает участия в электродных реакциях и играет как бы роль губки, пропитанной атомарным водородом.

Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью. Поэтому водородный электрод и принят в качестве эталона при создании шкалы электродных потенциалов.

Установим, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала для водородного электрода. В соответствии с уравнением электродного процесса $n = 2$, $[Ox] = [H^+]^2$, $[Red] = [H_2]$. Концентрация растворенного в платине водорода пропорциональна его парциальному давлению $p_{H_2}$:

$$[H_2] = kp_{H_2},$$

где $k$ — постоянная при данной температуре величина. Включая ее в значение $\varphi^\circ$, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059\lg[H^+] - 0{,}030\lg p_{H_2}.$$

Обычно парциальное давление водорода $p_{H_2}$ поддерживается равным нормальному атмосферному давлению, которое условно принимается за единицу. В этом случае последний член полученного уравнения обращается в нуль ($\lg 1 = 0$). Тогда

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059\lg[H^+].$$

Поскольку стандартный потенциал рассматриваемого процесса принят равным нулю, то

$$\varphi = 0{,}059\lg[H^+]$$

или, учитывая, что $\lg[H^+] = -pH$, окончательно получаем:

$$\varphi = -0{,}059\ pH.$$

Для определения потенциала того или иного электродного процесса нужно составить гальванический элемент из испытуемого и стандартного водородного электродов и измерить его напряжение. Поскольку потенциал стандартного водородного электрода равен нулю, то измеренное напряжение будет представлять собою потенциал данного электродного процесса.

Практически при измерениях потенциалов в качестве электрода сравнения пользуются не стандартным водородным, а другими электродами, более удобными в обращении, потенциалы которых по отношению к стандартному водородному электроду известны. При этом необходимо рассчитать э. д. с. элемента согласно уравнению:

$$\mathcal{E} = |\varphi_{\text{ср}} - \varphi_x| .$$

Здесь $\varphi_{\text{ср}}$ — известный потенциал электрода сравнения; $\varphi_x$ — потенциал испытуемого электрода.

Решая уравнение относительно $\varphi_x$, получаем:

$$\text{для } \varphi_{\text{ср}} > \varphi_x \qquad \varphi_x = \varphi_{\text{ср}} - \mathcal{E} ,$$
$$\text{для } \varphi_{\text{ср}} < \varphi_x \qquad \varphi_x = \varphi_{\text{ср}} + \mathcal{E} .$$

В качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлор-серебряный и каломельный электроды. *Хлорсеребряный электрод* — это серебряная проволочка, покрытая слоем AgCl и погруженная в раствор соляной кислоты или ее соли. При замкнутой цепи на нем протекает реакция:

$$AgCl + e^- = Ag + Cl^- .$$

*Каломельный электрод* представляет собой ртуть, покрытую взвесью каломели $Hg_2Cl_2$ в растворе KCl. Потенциалы этих электродов воспроизводятся с высокой точностью. На рис. 9.6 изображена цепь с каломельным электродом.

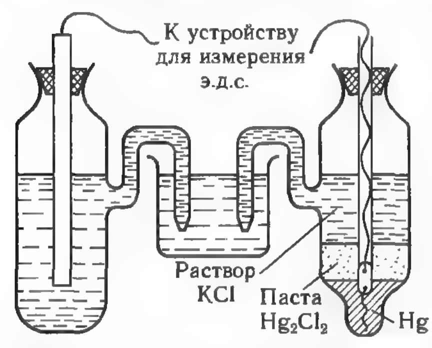



**Рис. 9.6. Цепь для измерения электродного потенциала:** слева — электрод, потенциал которого нужно измерить; справа — каломельный электрод; в середине — соединительный сосуд.

Для того, чтобы найти значение электродного потенциала, необходимо измерить напряжение элемента, а именно его э. д. с. При измерениях напряжения сопротивление внешней цепи (т. е. измерительного устройства) очень велико. Реакция в элементе при этом практически не протекает. Таким образом, электродные потенциалы отвечают обратимому протеканию процессов или, что то же самое, состоянию электрохимического равновесия на электродах. Поэтому электродные потенциалы часто называют *равновесными электродными потенциалами* или просто *равновесными потенциалами*.

Рассмотрим теперь, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала в важнейших случаях.

1. Электродный процесс выражается уравнением

$$M^{n+} + ne^- = M ,$$

где M обозначает атомы какого-либо металла, $M^{n+}$ — его $n$-зарядные ионы.

К этому случаю относятся оба электрода медно-цинкового элемента и вообще любой металлический электрод в растворе соли этого же металла. Здесь окисленной формой металла являются его ионы, а восстановленной — атомы. Следовательно, [Ox]=[$M^{n+}$], а [Red]=const, так как концентрация атомов в металле при постоянной температуре — величина постоянная. Включая значение этой постоянной в величину $\varphi^\circ$, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg[M^{n+}] .$$



Например, для процесса $Ag^+ + e^- = Ag$

$$\varphi = 0{,}799 + 0{,}059 \lg[Ag^+] ,$$

а для процесса $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$$\varphi = -0{,}763 + 0{,}030 \lg[Zn^{2+}] .$$

2. Электродный процесс выражается уравнением:

$$M^{n_2+} + (n_2 - n_1)e^- = M^{n_1+} .$$

В этом случае и окисленная ($M^{n_2+}$) и восстановленная ($M^{n_1+}$) формы металла находятся в растворе и их концентрации — величины переменные. Поэтому

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{n_2 - n_1} \lg \frac{[M^{n_2+}]}{[M^{n_1+}]} .$$

Например, для процесса $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$:

$$\varphi = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} .$$

В этом и в рассматриваемых ниже случаях электрод, на котором протекает электродный процесс, изготовляется из инертного материала. Чаще всего в качестве такого материала применяют платину.

Мы рассмотрели примеры, когда в электродных процессах принимали участие только ионы, состоящие из одного элемента. Однако часто окисляющееся или восстанавливающееся вещество состоит не из одного, а из двух или большего числа элементов. Чаще всего в составе окислителя содержится кислород; при этом в электродном процессе обычно принимают участие также вода и продукты ее диссоциации — ионы водорода (в кислой среде) или гидроксид-ионы (в щелочной среде). Рассмотрим, как будут выглядеть в таких случаях уравнения потенциалов электродных процессов.

3. Электродный процесс выражается уравнением:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O .$$

Эта полуреакция (при протекании ее в сторону восстановления) играет очень большую роль при коррозии металлов. Кислород — самый распространенный окислитель, вызывающий коррозию металлов в водных средах.

В рассматриваемом электродном процессе в результате восстановления кислорода, протекающего с участием ионов водорода, образуется вода. Следовательно, [Red] = $[H_2O]^2$, а [Ox] = $[O_2][H^+]^4$. Концентрацию воды в разбавленных растворах можно считать постоянной. Концентрация кислорода в растворе пропорциональна его парциальному давлению над раствором ($[O_2] = kp_{O_2}$). Выполнив необходимые преобразования и обозначив сумму постоянных величин через $\varphi^\circ$, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \lg[H^+] + \frac{0{,}059}{4} \lg p_{O_2} .$$

Для рассматриваемого процесса $\varphi^\circ = 1{,}228$ В; следовательно,

$$\varphi = 1{,}228 - 0{,}059\text{pH} + 0{,}015 \lg p_{O_2} .$$

При парциальном давлении кислорода, равном нормальному атмосферному давлению (которое условно принимается равным единице), $\lg p_{O_2} = 0$ и последнее уравнение принимает вид

$$\varphi = 1{,}228 - 0{,}059\ \text{pH} .$$

4. Для электродных процессов, записываемых более сложными уравнениями, в выражениях для потенциалов содержится большее число переменных концентраций. Рассмотрим, например, электродный процесс:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O\,.$$

Эта полуреакция протекает (в сторону восстановления) при взаимодействии перманганата калия с большинством восстановителей в кислой среде.

Концентрации всех веществ, участвующих в рассматриваемом электродном процессе, кроме воды, — величины переменные. Для этого процесса $\mathcal{E}^\circ$=1,507 В. Уравнение электродного потенциала имеет вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8\cdot 0{,}059}{5}\lg[H^+] = 1{,}507 + 0{,}012\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}095\ \text{pH}\,.$$

Примеры 3 и 4 показывают, что в случае электрохимических процессов, протекающих с участием воды, концентрация ионов водорода входит в числитель логарифмического члена уравнения потенциала. Поэтому электродные потенциалы таких процессов зависят от pH раствора и имеют тем бóльшую величину, чем кислее раствор.

Как уже сказано, зависимость электродного потенциала от природы веществ — участников электродного процесса учитывается величиной $\varphi^\circ$. В связи с этим все электродные процессы принято располагать в ряд по величине их стандартных потенциалов. В табл. 9.2 уравнения важнейших электродных процессов и соответствующие электродные потенциалы приведены в порядке возрастания величин $\varphi^\circ$.

*Таблица 9.2. Электродные потенциалы в водных растворах при 25 °C и при парциальном давлении газов, равном нормальному атмосферному давлению*

| Электродный процесс | Уравнение электродного потенциала |
|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | $\varphi = -3{,}045 + 0{,}059\lg[Li^+]$ |
| $Rb^+ + e^- = Rb$ | $\varphi = -2{,}925 + 0{,}059\lg[Rb^+]$ |
| $K^+ + e^- = K$ | $\varphi = -2{,}925 + 0{,}059\lg[K^+]$ |
| $Cs^+ + e^- = Cs$ | $\varphi = -2{,}923 + 0{,}059\lg[Cs^+]$ |
| $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ | $\varphi = -2{,}866 + 0{,}030\lg[Ca^{2+}]$ |
| $Na^+ + e^- = Na$ | $\varphi = -2{,}714 + 0{,}059\lg[Na^+]$ |
| $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | $\varphi = -2{,}363 + 0{,}030\lg[Mg^{2+}]$ |
| $H_2 + 2e^- = 2H^-$ | $\varphi = -2{,}251 + 0{,}059\lg[H^-]$ |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | $\varphi = -1{,}662 + 0{,}020\lg[Al^{3+}]$ |
| $Ti^{2+} + 2e^- = Ti$ | $\varphi = -1{,}628 + 0{,}030\lg[Ti^{2+}]$ |
| $Mn^{2+} + 2e^- = Mn$ | $\varphi = -1{,}180 + 0{,}030\lg[Mn^{2+}]$ |
| $Cr^{2+} + 2e^- = Cr$ | $\varphi = -0{,}913 + 0{,}030\lg[Cr^{2+}]$ |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | $\varphi = -0{,}763 + 0{,}030\lg[Zn^{2+}]$ |
| $Cr^{3+} + 3e^- = Cr$ | $\varphi = -0{,}744 + 0{,}020\lg[Cr^{3+}]$ |
| $[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$ | $\varphi = -0{,}61 + 0{,}059\lg\frac{[[Au(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2}$ |
| $2H^+ + 2e^- = H_2$ | $\varphi = -0{,}059\ \text{pH}$ |
| $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | $\varphi = 0{,}337 + 0{,}030\lg[Cu^{2+}]$ |
| $I_{2(к)} + 2e^- = 2I^-$ | $\varphi = 0{,}536 - 0{,}059\lg[I^-]$ |
| $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$ | $\varphi = 0{,}558 + 0{,}059\lg\frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$ |
| $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | $\varphi = 0{,}771 + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ |
| $NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_{2(г)} + H_2O$ | $\varphi = 0{,}80 + 0{,}059\lg[NO_3^-] - 0{,}118\ \text{pH}$ |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$ | $\varphi = 0{,}788 + 0{,}030\lg[Hg_2^{2+}]$ |



*Табл. 9.2. Продолжение*

| Электродный процесс | Уравнение электродного потенциала |
|---|---|
| $Ag^+ + e^- = Ag$ | $\varphi = 0{,}799 + 0{,}059\lg[Ag^+]$ |
| $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ | $\varphi = 0{,}854 + 0{,}030\lg[Hg^{2+}]$ |
| $2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$ | $\varphi = 0{,}920 + 0{,}030\lg\frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}$ |
| $Br_{2(ж)} + 2e^- = 2Br^-$ | $\varphi = 1{,}065 - 0{,}059\lg[Br^-]$ |
| $Pt^{2+} + 2e^- = Pt$ | $\varphi = 1{,}2 + 0{,}030\lg[Pt^{2+}]$ |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}229 - 0{,}059\ \text{pH}$ |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | $\varphi = 1{,}333 + 0{,}010\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - 0.138\ \text{pH}$ |
| $Cl_{2(г)} + 2e^- = 2Cl^-$ | $\varphi = 1{,}358 + 0{,}059\lg[Cl^-]$ |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + H_2O$ | $\varphi = 1{,}455 + 0{,}030\lg[Pb^{2+}] - 0{,}118\ \text{pH}$ |
| $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | $\varphi = 1{,}498 + 0{,}020\lg[Au^{3+}]$ |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ | $\varphi = 1{,}51 + 0{,}012\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}095\ \text{pH}$ |
| $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}682 + 0{,}030\lg[SO_4^{2-}] - 0{,}118\ \text{pH}$ |
| $Au^+ + e^- = Au$ | $\varphi = 1{,}691 + 0{,}059\lg[Au^+]$ |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}695 + 0{,}020\lg[MnO_4^-] - 0{,}079\ \text{pH}$ |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ | $\varphi = 1{,}776 + 0{,}030\lg[H_2O_2] - 0{,}059\ \text{pH}$ |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$ | $\varphi = 2{,}01 + 0{,}030\lg\frac{[S_2O_8^{2-}]}{[SO_4^{2-}]^2}$ |
| $F_{2(г)} + 2e^- = 2F^-$ | $\varphi = 2{,}866 - 0{,}059\lg[F^-]$ |

Положение той или иной электрохимической системы в этом ряду характеризует ее окислительно-восстановительную способность. Под электрохимической системой здесь подразумевается совокупность всех веществ — участников данного электродного процесса.

Окислительно-восстановительная способность представляет собой понятие, характеризующее именно электрохимическую систему, но часто говорят и об окислительно-восстановительной способности того или иного вещества (или иона). При этом следует, однако, иметь в виду, что многие вещества могут окисляться или восстанавливаться до различных продуктов. Например, перманганат калия (ион $MnO_4^-$) может в зависимости от условий, прежде всего от pH раствора, восстанавливаться либо до иона $Mn^{2+}$, либо до $MnO_2$, либо до иона $MnO_4^{2-}$.

Соответствующие электродные процессы выражаются уравнениями:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O\,,$$
$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O\,,$$
$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}\,.$$

Поскольку стандартные потенциалы этих трех электродных процессов различны (см. табл. 9.2), то различно и положение этих трех систем в ряду $\varphi^\circ$. Таким образом, один и тот же окислитель ($MnO_4^-$) может занимать в ряду стандартных потенциалов несколько мест.

Элементы, проявляющие в своих соединениях только одну степень окисления, имеют простые окислительно-восстановительные характеристики и занимают в ряду стандартных потенциалов мало мест. К их числу относятся в основном металлы главных подгрупп I—III групп периодической системы. Много же мест в ряду $\varphi^\circ$ занимают те элементы, которые образуют соединения различных степеней окисления — неметаллы и многие металлы побочных подгрупп периодической системы.

Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решать вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций. Как и в общем случае любой химической реакции, определяющим фактором служит здесь знак изменения энергии Гиббса реакции. Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, т. е. от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Но это означает, что первая из этих систем будет выступать в качестве восстановителя, а вторая — в качестве окислителя. Следовательно, в гальваническом элементе *окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается.* При непосредственном взаимодействии веществ возможное направление реакции будет, конечно, таким же, как и при ее осуществлении в гальваническом элементе.

Если окислитель и восстановитель расположены далеко друг от друга в ряду $\varphi^\circ$, то направление реакции практически полностью определяется их взаимным положением в этом ряду. Например, цинк ($\varphi^\circ = -0{,}763$ В) будет вытеснять медь ($\varphi^\circ = +0{,}337$ В) из водного раствора ее соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора. Если же величины $\varphi^\circ$ для окислителя и восстановителя близки друг к другу, то при решении вопроса о направлении самопроизвольного протекания реакции необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы также и концентраций соответствующих веществ. Например, реакция

$$Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+} = 2Hg + 2Fe^{3+}$$

может самопроизвольно идти как слева направо, так и справа налево. Направление ее протекания определяется концентрациями ионов железа и ртути. В этой реакции участвуют две электрохимические системы:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2\,Hg\,, \qquad (1)$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}\,. \qquad (2)$$

Соответствующим электродным процессам отвечают потенциалы:

$$\varphi_1 = 0{,}788 + 0{,}030\lg[Hg_2^{2+}]\,, \qquad \varphi_2 = 0{,}771 + 0{,}059\lg\left([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]\right)\,.$$

Подсчитаем величины $\varphi_1$ и $\varphi_2$ при $[Hg_2^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1}$ и $[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ моль/л:

$$\varphi_1 = 0{,}788 + 0{,}030\lg 10^{-1} = 0{,}788 - 0{,}030 \cong 0{,}76\ В\,,$$

$$\varphi_2 = 0{,}771 + 0{,}059\lg\frac{10^{-4}}{10^{-1}} = 0{,}771 - 3\cdot 0{,}059 \cong 0{,}59\ В\,.$$

Таким образом, при взятом соотношении концентраций $\varphi_1 > \varphi_2$ и реакция протекает слева направо.

Теперь подсчитаем $\varphi_1$ и $\varphi_2$ при обратном соотношении концентраций. Пусть $[Hg_2^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-4}$, а $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ моль/л

$$\varphi_1 = 0{,}788 + 0{,}030\lg 10^{-4} = 0{,}788 - 4\cdot 0{,}030 \cong 0{,}67\ В\,,$$

$$\varphi_2 = 0{,}771 + 0{,}059\lg\frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0{,}771 + 3\cdot 0{,}059 \cong 0{,}95\ В\,.$$

Следовательно, при этих концентрациях $\varphi_2 > \varphi_1$ и реакция протекает справа налево.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием воды и ионов водорода или гидроксид-ионов, то необходимо учитывать также величину pH среды.



В табл. 9.2 включено 39 полуреакций; комбинируя их друг с другом, можно решить вопрос о направлении самопроизвольного протекания $39 \cdot {}^{38}/_2 = 741$ реакций.

**Пример.** Установить направление возможного протекания реакции:

$$2KBr + PbO_2 + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + Br_2 + 2KNO_3 + 2H_2O\,.$$

Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:

$$2Br^- + PbO_2 + 4H^+ = Pb^{2+} + Br_2 + 2H_2O\,.$$

В табл. 9.2 находим стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^-\,, \qquad \varphi_1^\circ = 1{,}065\ В\,;$$

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 4H_2O\,, \qquad \varphi_2^\circ = 1{,}455\ В\,.$$

Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку здесь $\varphi_2^\circ$ значительно больше, чем $\varphi_1^\circ$, то практически при любых концентрациях взаимодействующих веществ бромид-ион будет служить восстановителем и окисляться диоксидом свинца: реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

Чем дальше находится та или иная система в ряду стандартных потенциалов, т. е. чем больше ее стандартный потенциал, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма. И, наоборот, чем раньше расположена система в ряду, т. е. чем меньше значение $\varphi^\circ$, тем более сильный восстановитель ее восстановленная форма. Действительно, среди окисленных форм систем конца ряда мы находим такие сильные окислители, как $F_2$, $H_2O_2$, $MnO_4^-$. Самые же сильные восстановители — восстановленные формы систем начала ряда: щелочные и щелочноземельные металлы.

При протекании окислительно-восстановительных реакций концентрации исходных веществ падают, а продуктов реакции — возрастают. Это приводит к изменению величин потенциалов обеих полуреакций: электродный потенциал окислителя падает, а электродный потенциал восстановителя возрастает. Когда потенциалы обоих процессов становятся равными друг другу, реакция заканчивается — наступает состояние химического равновесия.

## 9.5. Электролиз

*Электролизом* называется совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Примером электролиза может служить электролиз расплава хлорида магния. При прохождении тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния под действием электрического поля движутся к отрицательному электроду. Здесь, взаимодействуя с приходящими по внешней цепи электронами, они восстанавливаются

$$Mg^{2+} + 2e^- = Mg\,.$$

Анионы хлора перемещаются к положительному электроду и, отдавая избыточные электроны, окисляются. При этом первичным процессом является собственно электрохимическая стадия — окисление ионов хлора

$$2Cl^- - 2e^- = 2Cl\,,$$

а вторичным — связывание образующихся атомов хлора в молекулы:

$$2Cl = Cl_2\,.$$

Суммируя уравнения процессов, протекающих у электродов, получим уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при электролизе расплава $MgCl_2$:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- = Mg + Cl_2 \ .$$

Эта реакция не может протекать самопроизвольно; энергия, необходимая для ее осуществления, поступает от внешнего источника тока.

Как и в случае химического источника электрической энергии, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом; электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. Но при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод — положительно, т. е. распределение знаков заряда электродов противоположно тому, которое имеется при работе гальванического элемента. Причина этого заключается в том, что процессы, протекающие при электролизе, в принципе обратны процессам, идущим при работе гальванического элемента. *При электролизе химическая реакция осуществляется за счет энергии электрического тока, подводимой извне, в то время как при работе гальванического элемента энергия самопроизвольно протекающей в нем химической реакции превращается в электрическую энергию.*

При рассмотрении электролиза водных растворов нельзя упускать из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе имеются еще ионы, являющиеся продуктами диссоциации воды — $H^+$ и $OH^-$. В электрическом поле ионы водорода перемещаются к катоду, а ионы $OH^-$ — к аноду. Таким образом, у катода могут разряжаться как катионы электролита, так и катионы водорода. Аналогично у анода может происходить разряд как анионов электролита, так и гидроксид-ионов. Кроме того, молекулы воды также могут подвергаться электрохимическому окислению или восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать у электродов при электролизе, прежде всего будет зависеть от относительных значений электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это означает, что *на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом.* На протекание некоторых электрохимических процессов оказывает тормозящее действие материал электрода; такие случаи оговорены ниже.

Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, ограничимся важнейшим случаем — катодным восстановлением, приводящим к выделению элементов в свободном состоянии. Здесь нужно учитывать величину потенциала процесса восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода и в случае нейтральных растворов (pH=7) имеет значение $\mathcal{E} = -0{,}059 \cdot 7 = -0{,}41$ В. Поэтому, если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0{,}41$ В, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет выделяться металл. Такие металлы находятся в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов вблизи водорода (начиная приблизительно от олова) и после него. Наоборот, если катионом электролита является металл, имеющий потенциал значительно более отрицательный, чем $-0{,}41$ В, металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение водорода. К таким металлам относятся металлы начала ряда — приблизительно до титана. Наконец, если потенциал металла близок к значению $-0{,}41$ В (металлы средней части ряда — Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), то в зависимости от концентрации



раствора и условий электролиза[6)] возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \ .$$

Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется прежде всего положением соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеют pH раствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. *Инертным* называется анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. *Активным* называется анод, материал которого может окисляться в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще всего применяют графит, уголь, платину.

На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтороводорода и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от pH раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид

$$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O \ ,$$

а в кислой или нейтральной:

$$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+ \ .$$

В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом. Кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона $SO_4^{2-}$

$$2SO_4^{2-} - 2e^- = S_2O_8^{2-}$$

равен 2,01 В, что значительно превышает стандартный потенциал окисления воды (1,229 В). Стандартный потенциал окисления иона $F^-$ имеет еще большее значение (2,866 В).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы. В частности, при электролизе растворов HI, HBr, HCl и их солей у анода выделяется соответствующий галоген. Отметим, что выделение хлора при электролизе HCl и ее солей противоречит взаимному положению систем

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \qquad (\varphi^\circ = 1{,}358 \text{ В})$$

и

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O \qquad (\varphi^\circ = 1{,}229 \text{ В})$$

в ряду стандартных электродных потенциалов. Эта аномалия связана со значительным перенапряжением второго и этих двух электродных процессов — материал анода оказывает тормозящее действие на процесс выделения кислорода.

---

6) К важнейшим условиям электролиза относятся плотность тока, температура, состав раствора. Плотностью тока называется отношение силы тока к рабочей площади электрода.

В случае активного анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода, разряд аниона (т. е. его окисление) и электрохимическое окисление металла анода (так называемое анодное растворение металла). Из этих возможных процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если металл анода расположен в ряду стандартных потенциалов раньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза водных растворов.

**Электролиз раствора $CuCl_2$ с инертным анодом.** Медь в ряду стандартных электродных потенциалов расположена после водорода: поэтому у катода будет происходить разряд ионов $Cu^{2+}$ и выделение металлической меди. У анода будут разряжаться хлорид-ионы.

Схема электролиза[7] раствора хлорида меди (II):

$$CuCl_2$$

$$\text{Катод} \longleftarrow Cu^{2+} \qquad 2Cl^- \longrightarrow \text{Анод}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = \boxed{Cu} \qquad 2Cl^- - 2e^- = 2Cl$$

$$2Cl = \boxed{Cl_2}$$

**Электролиз раствора $K_2SO_4$ с инертным анодом.** Поскольку калий в ряду стандартных электродных потенциалов стоит значительно раньше водорода, то у катода будет происходить выделение водорода и накопление ионов $OH^-$. У анода будет идти выделение кислорода и накопление ионов $H^+$. В то же время в катодное пространство будут приходить ионы $K^+$, а в анодное — ионы $SO_4^{2-}$. Таким образом, раствор во всех его частях будет оставаться электронейтральным. Однако в катодном пространстве будет накапливаться щелочь, а в анодном — кислота.

Схема электролиза раствора сульфата калия:

$$2K_2SO_4$$

$$\text{Катод} \longleftarrow 4K^+ \qquad 2SO_4^{2-} \longrightarrow \text{Анод}$$

$$4H_2O + 4e^- = \boxed{\begin{matrix}4K^+\\4OH^-\end{matrix}} + 4H \qquad 2H_2O - 4e^- = \boxed{\begin{matrix}2SO_4^{2-}\\4H^+\end{matrix}} + 2O$$

$$4H = \boxed{2H_2} \qquad 2O = \boxed{O_2}$$

**Электролиз раствора $NiSO_4$ с никелевым анодом.** Стандартный потенциал никеля (−0,250 В) несколько больше, чем −0,41 В; поэтому при электролизе нейтрального раствора $NiSO_4$ на катоде в основном происходит разряд ионов $Ni^{2+}$ и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс — окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более — потенциала окисления иона $SO_4^{2-}$. Таким образом, в данном случае электролиз сводится к растворению металла анода и выделению его на катоде.

Схема электролиза раствора сульфата никеля:

$$NiSO_4$$

$$\text{Катод} \longleftarrow Ni^{2+} \qquad SO_4^{2-} \longrightarrow \text{Анод}$$

$$Ni^{2+} + 2e^- = \boxed{Ni} \qquad Ni - 2e^- = \boxed{\begin{matrix}SO_4^{2-}\\Ni^{2+}\end{matrix}}$$

[7] На этой и на последующих схемах в рамки заключены формулы веществ, являющихся конечными продуктами электролиза.



Этот процесс применяется для очистки никеля (так называемое электролитическое рафинирование).

## 9.6. Законы электролиза

С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века М. Фарадеем, установившим следующие законы электролиза:

1. *Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.*

Этот закон вытекает из сущности электролиза. Как уже говорилось, в месте соприкосновения металла с раствором происходит электрохимический процесс — взаимодействие ионов или молекул электролита с электронами металла, так что электролитическое образование вещества является результатом этого процесса. Ясно, что количество вещества, получающегося у электрода, всегда будет пропорционально числу прошедших по цепи электронов, т. е. количеству электричества.

2. *При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.*

Пусть, например, электрический ток последовательно проходит через растворы соляной кислоты, нитрата серебра, хлорида меди (II) и хлорида олова (IV) (рис. 9.7). Через некоторое время определяют количества выделившихся продуктов электролиза. Оказывается, что за время, в течение которого из раствора соляной кислоты выделяется 1 г водорода, т. е. 1 моль атомов, из остальных растворов выделяются указанные ниже массы металлов:

| Электролит | $AgNO_3$ | $CuCl_2$ | $SnCl_4$ |
|---|---|---|---|
| Масса выделившегося на катоде металла, г | 107,9 | 31,8 | 29,7 |
| Атомная масса металла | 107,87 | 63,55 | 118,69 |

Сопоставляя выделившиеся массы металлов с атомными массами тех же металлов находим, что выделяется 1 моль атомов серебра, 1/2 моля атомов меди и 1/4 моля атомов олова. Другими словами, количества образовавшихся на катоде веществ равны их молярным массам эквивалентов. К такому же результату приводит и измерение количеств веществ, выделяющихся на аноде. Так, в первом, третьем и четвертом приборах выделяется по 35,5 г хлора, а во втором — 8 г кислорода; нетрудно видеть, что и здесь вещества образуются в количествах, равных их молярным массам эквивалентов.

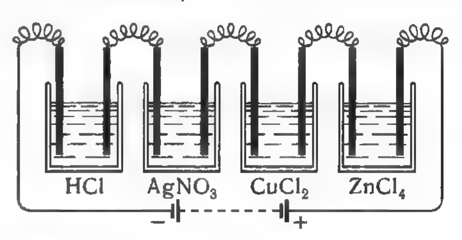



**Рис. 9.7. Схема установки, иллюстрирующей закон Фарадея.**

Рассматривая второй закон электролиза с точки зрения электронной теории, нетрудно понять, почему при электролизе вещества выделяются в химически эквивалентных количествах. Обратимся, например, к электролизу хлорида меди (II). При выделении меди из раствора каждый ион меди получает от катода два электрона, и в то же время два хлорид-иона отдают электроны аноду, превращаясь в атомы хлора. Следовательно, число выделившихся атомов меди всегда будет вдвое меньше числа выделившихся атомов хлора, т. е. массы меди и хлора будут относиться друг к другу, как их молярные массы эквивалентов.

Измерениями установлено, что количество электричества, обусловливающее электрохимическое превращение одной молярной массы эквивалентов вещества, равно 96485 (округленно 96500) кулонам.

Второй закон электролиза дает прямой метод определения эквивалентов различных элементов. На этом же законе основаны расчеты, связанные с электрохимическими производствами.

Первый и второй законы электролиза вместе описываются следующим выражением:

$$m_B = \frac{M_{эк}(B) \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где $I$ — сила тока; $\tau$ — время; $F$ — постоянная Фарадея; $M_{эк}(B)$ — молярная масса электрохимических эквивалентов вещества B. Молярная масса электрохимических эквивалентов вещества рассчитывается как частное деления молярной массы вещества на число электронов, перемещаемых при окислении или восстановлении ($n$):

$$M_{эк}(B) = M/n.$$

Например, при окислении воды:

$$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+, \qquad M_{эк}(H_2O) = 18/2 = 9 \text{ г/моль},$$

а при ее восстановлении:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-, \qquad M_{эк}(H_2O) = 18/1 = 18 \text{ г/моль}.$$

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых электролитов с чисто ионной проводимостью.

## 9.7. Электрохимическая поляризация. Перенапряжение

Когда электрод находится при потенциале, равном равновесному, на нем устанавливается электрохимическое равновесие:

$$Ox + ne^- \rightleftarrows Red.$$

При смещении потенциала электрода в положительную или в отрицательную сторону на нем начинают протекать процессы окисления или восстановления. Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения называется *электрохимической поляризацией* или просто поляризацией.

Поляризацию можно осуществить включением электрода в цепь постоянного тока. Для этого необходимо составить электролитическую ячейку из электролита и двух электродов — изучаемого и вспомогательного. Включая ее в цепь постоянного тока, можно сделать изучаемый электрод катодом или (при обратном включении ячейки) анодом. Такой способ поляризации называется *поляризацией от внешнего источника электрической энергии*.

Рассмотрим простой пример поляризации. Пусть медный электрод находится в 0,1 $M$ растворе $CuSO_4$, не содержащем никаких примесей, в том числе растворенного кислорода. Пока цепь не замкнута, потенциал электрода при 25 °C будет иметь равновесное значение, равное

$$\varphi = 0{,}337 + 0{,}030 \lg 10^{-1} = 0{,}31 \text{ В},$$

а на границе металла с раствором установится электрохимическое равновесие:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu.$$

Подключим электрод к отрицательному полюсу источника тока — сделаем его катодом. Избыток электронов, который появится теперь на электроде, сдвинет потенциал электрода в отрицательную сторону и одновременно нарушит равновесие. Электроны будут притягивать катионы меди из раствора — пойдет процесс восстановления:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu.$$



Если подключить электрод не к отрицательному, а к положительному полюсу источника тока — сделать его анодом, то вследствие удаления части электронов потенциал электрода сместится в положительную сторону и равновесие также нарушится. Но теперь на электроде будет протекать процесс окисления, так как в ходе этого процесса высвобождаются электроны:

$$Cu - 2e^- = Cu^{2+}.$$

Таким образом, поляризация электрода в отрицательную сторону связана с протеканием процесса восстановления, а поляризация в положительную сторону — с протеканием процесса окисления. Процесс восстановления иначе называют катодным процессом, а процесс окисления — анодным. В связи с этим поляризация в отрицательную сторону называется *катодной поляризацией*, а в положительную — *анодной*.

Другой способ поляризации электрода — это *контакт* его *с электрохимической системой*, электродный потенциал которой имеет более положительное или более отрицательное значение, чем потенциал рассматриваемого электрода.

Рассмотрим работу медно-цинкового гальванического элемента. При разомкнутой цепи как на медном, так и на цинковом электродах устанавливаются электрохимические равновесия. Но электродные потенциалы, отвечающие этим равновесиям, различны. В случае 0,1 $M$ растворов они равны:

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}337 + 0{,}030 \lg 10^{-1} = 0{,}31 \text{ В},$$
$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763 + 0{,}030 \lg 10^{-1} = -0{,}79 \text{ В}.$$

При замыкании цепи оба электрода оказывают друг на друга поляризующее действие: потенциал медного электрода под влиянием контакта с цинком сдвигается в отрицательную сторону, а потенциал цинкового электрода под влиянием контакта с медью — в положительную. Иначе говоря, медный электрод поляризуется катодно, а цинковый — анодно. Одновременно на обоих электродах нарушаются электрохимические равновесия и начинают протекать электрохимические процессы: катодный процесс на медном электроде и анодный — на цинковом:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu, \qquad Zn - 2e^- = Zn^{2+}.$$

Протекание электродного процесса сопровождается изменением концентрации ионов электролита, участвующих в процессах электрохимического окисления или восстановления. Если ионы образуются в ходе электродного процесса, то их концентрация в приповерхностном слое электрода увеличивается, если они расходуются, то — уменьшается. Тогда, например, при восстановлении ионов металла $Me^{n+}$ и уменьшении их концентрации, произойдет сдвиг электродного потенциала катода в область меньших значений. Это следует из уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg[Me^{n+}].$$

Аналогично, для анода произойдет сдвиг потенциала в область более высоких значений, так как прианодное пространство обогащается ионами. В результате напряжение гальванического элемента уменьшится и тем сильнее, чем больше величина тока. А при электролизе понадобится большая разность потенциалов, чем в условиях идеального перемешивания раствора. Такой вид поляризации электродов носит название *концентрационной поляризации*.

Если в электродном процессе получаются газы, то возможен другой вид поляризации — газовая. *Газовая поляризация* связана с тем, что образующиеся газы адсорбируются поверхностью электрода и, тем самым, препятствуют доступу новых ионов к электроду. Разрядка ионов затрудняется. На катоде газовая

поляризация обычно возникает при адсорбции выделяющегося водорода, а на аноде такая газовая «шуба» возникает при адсорбции получающегося кислорода. Для ослабления газовой поляризации электродов в электролит вводят специальные вещества — *деполяризаторы*. В качестве деполяризаторов на катоде используют такие сильные окислители как $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $MnO_2$, окисляющие водород в момент появления, а на аноде — восстановители типа $Na_2SO_3$, $Na_3PO_3$, переводящие кислород в восстановленную форму, хорошо растворяющуюся в растворе электролита.

При прохождении электрического тока и при взаимодействии с раствором электролита, материал поверхности электрода может образовывать различные химические соединения. На поверхностях металлических электродов образуются соединения металла в различных степенях окисления с различной растворимостью в растворе электролита. Если эти вещества — малорастворимы, то, находясь на поверхности электрода, они оказывают дополнительное сопротивление протеканию электродного процесса. В предельном случае может возникнуть даже полная пассивация электрода. Такой вид поляризации, связанный с образованием на поверхности электрода новых химических соединений, называется *химической поляризацией*.

Поляризация электрода — необходимое условие протекания электродного процесса. Рассмотрим катодное восстановление ионов водорода. Если катод изготовлен из платины, то для выделения водорода с заданной скоростью необходима определенная величина катодной поляризации. При замене платинового электрода на серебряный (при неизменных прочих условиях) для получения водорода с прежней скоростью понадобится бóльшая поляризация. При замене катода на свинцовый поляризация потребуется еще бóльшая. Следовательно, различные металлы обладают различной каталитической активностью по отношению к процессу восстановления ионов водорода. Величина поляризации, необходимая для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется *перенапряжением данного электродного процесса*. Таким образом, перенапряжение выделения водорода на различных металлах различно.

В табл. 9.3 приведены для 1 н растворов величины катодной поляризации, которую необходимо осуществить на электроде для выделения на нем водорода со скоростью 0,1 мл в минуту с 1 $см^2$ рабочей поверхности электрода.

*Таблица 9.3. Перенапряжение выделения водорода на различных металлах*

| Металл электрода | Электролит | Перенапряжение выделения водорода, В | Металл электрода | Электролит | Перенапряжение выделения водорода, В |
|---|---|---|---|---|---|
| Железо | HCl | 0,5 | Цинк | $H_2SO_4$ | 1,0 |
| Медь | $H_2SO_4$ | 0,6 | Ртуть | $H_2SO_4$ | 1,2 |
| Серебро | HCl | 0,7 | Свинец | $H_2SO_4$ | 1,3 |

Выяснение связи между величиной поляризации и скоростью электродного процесса является важнейшим методом изучения электрохимических процессов. При этом результаты измерений обычно представляют в виде поляризационных кривых — кривых зависимости плотности тока на электроде от величины поляризации. Вид поляризационной кривой того или иного электродного процесса отражает особенности его протекания. Методом поляризационных кривых изучают кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций, работу гальванических элементов, явления коррозии и пассивности металлов, различные случаи электролиза.

Большой вклад в развитие кинетики электродных процессов и теории перенапряжения внес А. Н. Фрумкин.

Глава 10

# ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДЫ

## 10.1. Дисперсное состояние вещества. Дисперсные системы

Кристаллы любого вещества, например сахара или хлорида натрия, можно получить разного размера — крупные и мелкие. Каков бы ни был размер кристаллов, все они имеют одинаковую для данного вещества внутреннюю структуру — в данном случае молекулярную или ионную кристаллическую решетку.

При растворении в воде кристаллов сахара и хлорида натрия образуются соответственно молекулярные и ионные растворы. Таким образом, одно и то же вещество может находиться в различной степени раздробленности: макроскопически видимые частицы (>0,2—0,1 мм, разрешающая способность глаза), микроскопически видимые частицы (от 0,2—0,1 мм до 400—300 нм, разрешающая способность микроскопа при освещении белым светом) и отдельные молекулы (или ионы).

Постепенно складывались представления о том, что между миром молекул и микроскопически видимых частиц находится область раздробленности вещества с комплексом новых свойств, присущих этой форме организации вещества.

Представим себе кубик какого-либо вещества, который будем разрезать параллельно одной из его плоскостей, затем полученные пластинки начнем нарезать на палочки, а последние — на кубики (рис. 10.1).

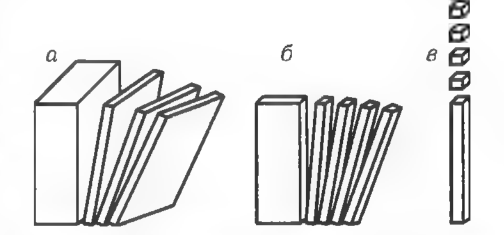



**Рис. 10.1. Одно-, двух- и трехмерное диспергирование вещества приводит к образованию пленочно- (*а*), волокнисто- (*б*) и корпускулярнодисперсных (*в*) систем.**

В результате такого диспергирования (дробления) вещества получаются пленочно-, волокнисто- и корпускулярнодисперсные (раздробленные) системы. Если толщина пленок, поперечник волокон или частиц (корпускул) меньше разрешающей способности оптического микроскопа, то они не могут быть обнаружены с его помощью. Такие невидимые в оптический микроскоп частицы называют *коллоидными*, а раздробленное (диспергированное) состояние веществ с размером частиц от 400—300 нм до 1 нм — *коллоидным состоянием* вещества.

Дисперсные (раздробленные) системы являются гетерогенными. Они состоят из сплошной непрерывной фазы — *дисперсионной среды* и находящихся в этой среде раздробленных частиц того или иного размера и формы — *дисперсной фазы*.

Поскольку дисперсная (прерывная) фаза находится в виде отдельных небольших частиц, то дисперсные системы, в отличие от гетерогенных со сплошными фазами, называют *микрогетерогенными*, а коллоиднодисперсные системы называют также *ультрамикрогетерогенными*, чтобы подчеркнуть, что в этих

системах граница раздела фаз не может быть обнаружена в световом микроскопе.

Когда вещество находится в окружающей среде в виде молекул или ионов, то такие растворы называют *истинными*, т. е. гомогенными однофазными растворами.

*Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды.* Например, нельзя получить коллоидные растворы сахара или хлорида натрия в воде, но они могут быть получены в керосине или в бензоле, в которых эти вещества практически нерастворимы.

Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

Количественной характеристикой дисперсности (раздробленности) вещества является *степень дисперсности* (степень раздробленности, $D$) — величина, обратная размеру ($l$) дисперсных частиц:

$$D = 1/l\,.$$

Здесь $l$ равно либо диаметру сферических или волокнистых частиц, либо длине ребра кубических частиц, либо толщине пленок.

*Таблица 10.1. Классификация корпускулярнодисперсных систем по степени дисперсности*

| Системы | Раздробленность вещества | Поперечник частиц, см | Степень дисперсности $D$, см$^{-1}$ | Число атомов в одной частице |
|---|---|---|---|---|
| Грубодисперсные | Макроскопическая | $1$—$10^{-2}$ | $1$—$10^2$ | $> 10^{18}$ |
| | Микроскопическая | $10^{-2}$—$10^{-5}$ | $10^2$—$10^5$ | $> 10^9$ |
| Предельно-высокодисперсные | Коллоидная | $10^{-5}$—$10^{-7}$ | $10^5$—$10^7$ | $10^9$—$10^3$ |
| Молекулярные и ионные | Молекулярная и ионная | $10^{-7}$—$10^{-8}$ | $> 10^7$ | $< 10^3$ |

Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку пленок) на протяжении одного сантиметра. В табл. 10.1 приведены условно принятые границы размеров частиц систем с различной раздробленностью вещества.

а б в г д

**Рис. 10.2. Свободнодисперсные системы:** корпускулярно- (*а*—*в*), волокнисто- (*г*) и пленочно-дисперсные (*д*); *а, б* — монодисперсные; *в* — полидисперсная система.

Если все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, то такие системы называют *монодисперсными* (рис. 10.2, *а* и *б*). Частицы дисперсной фазы неодинакового размера образуют *полидисперсные* системы(рис.10.2,*в*).

С повышением дисперсности все большее и большее число атомов вещества находится в поверхностном слое, на границе раздела фаз, по сравнению с их числом внутри объема частиц дисперсной фазы. Соотношение между поверхностью и объемом характеризует удельная поверхность: $S_{уд} = S/V$, которая для частиц сферической формы равна

$$S_{уд} = 4\pi r^2/({}^4/_3\pi r^3) = 3/r = 6/d\,,$$

а для частиц кубической формы

$$S_{уд} = 6l^2/l^3 = 6/l\,,$$

где $r$ — радиус шара; $d$ — его диаметр; $l$ — длина ребра куба.



Так, удельная поверхность вещества, раздробленного до микронных кубиков, составляет $6\cdot 10^4$ см$^{-1}$. При этом из 1 см$^3$ образуется $10^{12}$ микронных кубиков с суммарной поверхностью ($S = S_{уд}\cdot V$), равной $6\cdot 10^4$ см$^2$ (6 м$^2$). При дальнейшем дроблении 1 см$^3$ вещества до кубиков коллоидной дисперсности, например с длиной ребра $l = 10^{-6}$ см (10 нм), их число достигает $10^{18}$ частиц, суммарная поверхность — $6\cdot 10^6$ см$^2$ (600 м$^2$), а удельная поверхность — $6\cdot 10^6$ см$^{-1}$.

Следовательно, с повышением дисперсности вещества все большее значение имеют его свойства, определяемые поверхностными явлениями, т. е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности. Таким образом, своеобразие дисперсных систем определяется большой удельной поверхностью дисперсной фазы и физико-химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз. При схематической записи агрегатного состояния дисперсных систем первым указывают буквами Г (газ), Ж (жидкость) или Т (твердое) агрегатное состояние дисперсионной среды, затем — ставят тире и записывают агрегатное состояние дисперсной фазы.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют *аэрозолями*. *Туманы* представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой ($Г_1$ — $Ж_2$), а *пыль* и *дым* — аэрозоли с твердой дисперсной фазой ($Г_1$ — $Т_2$); пыль образуется при диспергировании веществ, а дым — при конденсации летучих веществ.

*Пены* — это дисперсия газа в жидкости ($Ж_1$ — $Г_2$), причем в пенах жидкость вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа. *Эмульсиями* называют дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, нерастворяющей ее жидкости ($Ж_1$ — $Ж_2$). Низкодисперсные системы твердых частиц в жидкостях ($Ж_1$ — $Т_2$) называют *суспензиями*, или *взвесями*, а предельно-высокодисперсные — *коллоидными растворами*, или *золями* [1)], часто *лиозолями*, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость (от греч. «лиос» — жидкость). Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют *гидрозолями*, а если органическая жидкость — *органозолями*.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости или твердые тела. К системам $Т_1$ — $Г_2$ (твердые пены) относятся пенопласты, пенобетон, пемза, шлак, металлы с включением газов. Как своеобразные твердые пены можно рассматривать и хлебобулочные изделия. В твердых пенах газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных дисперсионной средой. Примером системы $Т_1$ — $Ж_2$ является натуральный жемчуг, представляющий собой карбонат кальция, в котором коллоидно-диспергирована вода.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа $Т_1$ — $Т_2$. К ним относятся важнейшие строительные материалы (например, бетон), а также металлокерамические композиции (керметы) и ситаллы.

К дисперсным системам типа $Т_1$ — $Т_2$ относятся также некоторые сплавы, цветные стекла, эмаль, ряд минералов, в частности некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, многие изверженные горные породы, в которых при застывании магмы выделились кристаллы.

Цветные стекла образуются в результате диспергирования в силикатном стекле примесей металлов или их оксидов, придающих стеклу окраску. Например, рубиновое стекло содержит 0,01—0,1% золота с размером частиц 4—30 мкм. Эмали — это силикатные стекла с включениями пигментов ($SnO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$), придающих эмалям

[1)] Термин *золь* происходит от латинского «*solutio*», что означает раствор, и был введен тогда, когда еще не было установлено коренное отличие коллоидных растворов как гетерогенных систем от истинных растворов.

непрозрачность и окраску. Драгоценные и полудрагоценные камни часто представляют собой оксиды металлов, диспергированные в глиноземе или кварце (например, рубин - это $Cr_2O_3$, диспергированный в $Al_2O_3$).

Дисперсные системы могут быть *свободнодисперсными* (рис. 10.2) и *связнодисперсными* (рис. 10.3, *а*—*в*) в зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием силы тяжести. Связнодисперсные системы — твердообразны; они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде

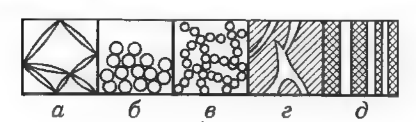



**Рис. 10.3. Связнодисперсные (*а* — *в*) и капиллярнодисперсные (*г*, *д*) системы:** гель (*а*), коагулят с плотной (*б*) и рыхлой — «арочной» (*в*) структурой.

каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют *гелями*. Переход золя в гель, происходящий в результате понижения устойчивости золя, называют *гелеобразованием* (или *желатинированием*). Сильно вытянутая и пленочно-листочковая форма дисперсных частиц повышает вероятность контактов между ними и благоприятствует образованию гелей при малой концентрации дисперсной фазы. Порошки, концентрированные эмульсии и суспензии (пасты), пены — примеры связнодисперсных систем. Почва, образовавшаяся в результате контакта и уплотнения дисперсных частиц почвенных минералов и гумусовых (органических) веществ, также представляет собой связнодисперсную систему.

Сплошную массу вещества могут пронизывать поры и капилляры, образующие *капиллярнодисперсные системы* (рис. 10.3, *г*, *д*). К ним относятся, например, древесина, разнообразные мембраны и диафрагмы, кожа, бумага, картон, ткани.

## 10.2. Состояние вещества на границе раздела фаз

Все жидкости и твердые тела ограничены внешней поверхностью, на которой они соприкасаются с фазами другого состава и структуры, например, с паром, другой жидкостью или твердым телом. Свойства вещества в этой межфазной поверхности, толщиной в несколько поперечников атомов или молекул, отличаются от свойств внутри объема фазы. Внутри объема чистого вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии любая молекула окружена себе подобными молекулами. В пограничном слое молекулы находятся во взаимодействии или с разным числом молекул (например, на границе жидкости или твердого тела с их паром), или с молекулами различной химической природы (например, на границе двух взаимно малорастворимых жидкостей). Чем больше различие в напряженности межмолекулярных сил, действующих в каждой из фаз, тем больше потенциальная энергия межфазовой поверхности, кратко называемая *поверхностной энергией*.

Работу, затрачиваемую на изотермическое и обратимое образование единицы новой поверхности раздела фаз и равную изменению энергии Гиббса в соответствующем процессе, называют *поверхностным натяжением* ($\sigma$).

Поверхностное натяжение выражаются в единицах работы, деленных на единицы площади (Дж/м$^2$). Значение $\sigma$ зависит от природы соприкасающихся фаз, температуры и добавок растворенных веществ.



Для большинства чистых жидкостей на границе с воздухом, насыщенным их парами (малополярной средой) поверхностное натяжение находится в пределах $1 \div 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м$^2$, а для сильно полярной жидкости — воды — при 20 °C $\sigma = 7{,}275 \cdot 10^{-2}$ Дж/м$^2$. С повышением температуры величина $\sigma$ уменьшается (ослабляется межмолекулярное взаимодействие), и при критической температуре, когда исчезает граница между жидкостью и паром, $\sigma = 0$.

Для расплавленных солей при 400—1000 °C $\sigma \approx 0{,}15$ Дж/м$^2$. Для ртути при комнатной температуре $\sigma \approx 0{,}48$ Дж/м$^2$. Для других металлов в расплавленном состоянии $\sigma$ достигает 1 Дж/м$^2$ и более.

Все самопроизвольные процессы происходят в направлении уменьшения энергии Гиббса. Аналогично на границе раздела фаз самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии, равной произведению ее поверхностного натяжения ($\sigma$) на площадь поверхности ($S$). Во всех системах произведение $\sigma S$ стремится к минимальному значению, возможному для данной системы при сохранении постоянства ее объема. Вследствие этого дисперсные системы принципиально термодинамически неустойчивы.

Если $\sigma$ постоянно, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения суммарной поверхности ($S$), приводящие к уменьшению дисперсности, т. е. к укрупнению частиц. Поэтому происходит слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы *коагулируют*, т. е. разделяются на осадок дисперсной фазы (*коагулят*, рис. 10.3, *б*, *в*) и дисперсионную среду, или, в случае вытянутых частиц дисперсной фазы, превращаются в гель (рис. 10.3, *а*).

Способность раздробленных систем сохранять присущую им степень дисперсности называется *агрегативной устойчивостью*. Агрегативная неустойчивость коллоидного состояния вещества отличает его от агрегативно устойчивых грубодисперсных и молекулярных систем. Агрегативной неустойчивостью коллоидного состояния вещества обусловливается изменчивость коллоидных систем как во времени, так и под влиянием добавок разнообразных веществ.

Если в той или иной системе величина поверхности не может изменяться, то самопроизвольное убывание произведения $\sigma S$ осуществляется путем уменьшения $\sigma$ на границе раздела фаз. Это является причиной адсорбционных процессов, состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз. Общая направленность самопроизвольных процессов к уменьшению свободной поверхностной энергии не только является причиной лабильности высокодисперсных систем, но и открывает путь стабилизации дисперсности путем изменения межфазовых поверхностей.

Высокодисперсное состояние вещества — качественно особая форма его существования. Поэтому область естествознания, изучающая объективные физические и химические закономерности поверхностных явлений и гетерогенных высокодисперсных систем, сформировалась в самостоятельную научную дисциплину, называемую *коллоидной химией*.

## 10.3. Коллоиды и коллоидные растворы

Частицы коллоидных размеров могут иметь различную внутреннюю структуру, что существенно сказывается как на методах получения коллоидных растворов, так и на их свойствах. Существуют следующие три типа внутренней структуры первичных частиц коллоидных размеров.

I тип — *суспензоиды* (или *необратимые коллоиды, лиофобные коллоиды*). Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов

и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по своей внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку. Суспензоиды — типичные гетерогенные высокодисперсные системы, свойства которых определяются очень сильно развитой межфазной поверхностью. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью. Суспензоидами их назвали потому, что, как и суспензии, они не могут длительно существовать в отсутствие стабилизатора дисперсности. Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся при выпаривании таких коллоидных растворов, не образуют вновь золя при контакте с дисперсионной средой. Лиофобными (греч. «лиос» — жидкость, «фобио» — ненавижу) их назвали, предполагая, что особые свойства коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Концентрация лиофобных золей невелика, обычно меньше 0,1%. Вязкость таких золей незначительно отличается от вязкости дисперсионной среды.

Лиофобные золи, как вообще дисперсные системы, в соответствии с их промежуточным положением между миром молекул и крупных тел, могут быть получены двумя путями: методами диспергирования, т. е. измельчения крупных тел, и методами конденсации молекулярно- или ионнорастворенных веществ. Измельчение путем дробления, помола, истирания дает сравнительно крупнодисперсные порошки (< 60 мкм). Более тонкого измельчения достигают с помощью специальных аппаратов, получивших название коллоидных мельниц, или применяя ультразвук.

Метод конденсации состоит в получении нерастворимых соединений путем реакций обмена, гидролиза, восстановления, окисления. Проводя эти реакции в сильно разбавленных растворах и в присутствии небольшого избытка одного из компонентов, получают не осадки, а коллоидные растворы. К конденсационным методам относится также получение лиозолей путем замены растворителя. Например, коллоидный раствор канифоли можно получить, выливая ее спиртовой раствор в воду, в которой канифоль нерастворима.

Как было выяснено ранее, чем выше дисперсность, тем больше поверхностное натяжение, тем больше склонность к самопроизвольному уменьшению дисперсности. Поэтому для получения устойчивых, т. е. длительно сохраняющихся, суспензий, эмульсий, коллоидных растворов необходимо не только достигнуть заданной дисперсности, но и создать условия для ее стабилизации. Ввиду этого устойчивые дисперсные системы состоят не менее чем из трех компонентов: дисперсионной среды, дисперсной фазы и третьего компонента — стабилизатора дисперсной системы.

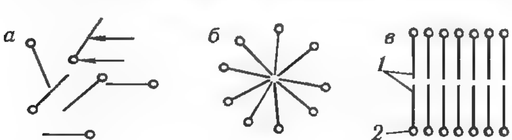



**Рис. 10.4. Растворы мицеллярных коллоидов:** молекулярный раствор (*а*), коллоидные растворы со сферическими (*б*) и пластинчатыми (*в*) мицеллами. Дифильная молекула: 1 — углеводородный радикал; 2 — полярная (—OOH, —OH, —$NH_2$ и др.) группа.

Стабилизатор может иметь как ионную, так и молекулярную, часто высокомолекулярную, природу. Ионная стабилизация золей лиофобных коллоидов связана с присутствием малых концентраций электролитов, создающих ионные пограничные слои между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Высокомолекулярные соединения (белки, поливиниловый спирт и другие), добавляемые для стабилизации дисперсных систем, называют *защитными коллоидами.* Адсорбируясь на границе раздела фаз, они образуют в поверхностном слое сетчатые и гелеобразные структуры, создающие структурно-механический барьер, который препятствует объединению частиц дисперсной фазы. Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации взвесей, паст, пен, концентрированных эмульсий.



II тип — *ассоциативные,* или *мицеллярные, коллоиды.* Их называют также полуколлоидами. Коллоиднодисперсные частицы этого типа возникают при достаточной концентрации дифильных[2)] молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в агрегаты молекул — *мицеллы* — сферической или пластинчатой формы (рис. 10.4)

*Молекулярный, истинный раствор* ⇄ *Мицеллярный коллоидный раствор* (*золь*).

Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами.

Образование мицелл характерно для водных растворов моющих веществ (например, мыл — щелочных солей высших жирных кислот) и некоторых органических красителей с большими молекулами. В других средах, например в этиловом спирте, эти вещества растворяются с образованием молекулярных растворов.

III тип — *молекулярные коллоиды.* Их называют также *обратимыми* или *лиофильными* (от греч. «филио» — люблю) коллоидами. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому такие молекулы называют *макромолекулами.*

Разбавленные растворы высокомолекулярных соединений — это истинные, гомогенные растворы, которые при предельном разведении подчиняются общим законам разбавленных растворов. Растворы высокомолекулярных соединений могут быть приготовлены также с высоким содержанием по массе — до десяти и более процентов. Однако молярная концентрация таких растворов мала из-за большой молекулярной массы растворенного вещества. Так, 10%-ный раствор вещества с молекулярной массой 100000 представляет собой лишь примерно 0,0011 $M$ раствор.

Для получения растворов молекулярных коллоидов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем. Неполярные макромолекулы растворяются в углеводородах (например, каучуки — в бензоле), а полярные макромолекулы — в полярных растворителях (например, некоторые белки — в воде и водных растворах солей). Вещества этого типа назвали обратимыми коллоидами потому, что после выпаривания их растворов и добавления новой порции растворителя сухой остаток вновь переходит в раствор. Название лиофильные коллоиды возникло из предположения (как оказалось — ошибочного), что сильное взаимодействие со средой обусловливает их отличие от лиофобных коллоидов.

Растворение макромолекулярных коллоидов проходит через стадию *набухания,* являющуюся характерной качественной особенностью веществ этого типа. При набухании молекулы растворителя проникают в твердый полимер и раздвигают макромолекулы. Последние из-за своего большого размера медленно диффундируют в раствор, что внешне проявляется в увеличении объема полимера. Набухание может быть неограниченным, когда конечным его результатом является переход полимера в раствор, и ограниченным, если набухание не доходит до растворения полимера. Ограниченно набухают обычно полимеры с особой, «трехмерной» структурой, отличающейся тем, что атомы всего вещества

[2)] *Дифильными* называют молекулы, которые состоят из углеводородного радикала, имеющего сродство к неполярным растворителям, и гидрофильной (полярной) группы, имеющей сродство к воде.

соединены валентными связями. Химическая модификация полимеров путем «сшивания» их макромолекул с целью уменьшения набухания полимера является важной стадией в производстве многих материалов (дубление сыромятной кожи, вулканизация каучука при превращении его в резину).

Растворы высокомолекулярных соединений имеют значительную вязкость, которая быстро возрастает с увеличением концентрации растворов. Повышение концентрации макромолекулярных растворов, добавки веществ, понижающих растворимость полимера, и часто понижение температуры приводят к застудневанию, т. е. превращению сильно вязкого, но текучего раствора в сохраняющий форму твердообразный студень. Растворы полимеров с сильно вытянутыми макромолекулами застудневают при небольшой концентрации раствора. Так, желатин и агар-агар образуют студни и гели в 0,2—0,1% растворах. Высушенные студни способны вновь набухать (существенное отличие от гелей).

Застудневание является важной стадией получения волокнистых материалов из растворов полимеров. Свойства растворов высокомолекулярных соединений с повышением их концентрации все больше и больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Это происходит в результате взаимодействия друг с другом отдельных макромолекул, приводящего к образованию надмолекулярных структур, оказывающих большое влияние на качества изделий (волокон, пластмасс) из полимеров.

Высокомолекулярные соединения, как и любые другие вещества, при подходящих условиях могут быть получены в высокодисперсном — коллоидном состоянии. Такие дисперсии полимеров в нерастворяющих их жидкостях, большей частью в воде, называют *латексами*. Частицы дисперсной фазы латексов имеют близкую к сферической форму и размеры порядка 10—100 нм.

**Рис. 10.5. Схема диализа:** 1 — внутренний диализируемый раствор; 2 — наружная жидкость; 3 — диализационная мембрана (через ее поры проходят только низкомолекулярные вещества); 4 — шкив для вращения мембраны с внутренним раствором.

Термин «коллоиды», что означает «клееподобные» (от греч. «колла» — клей, «еидос» — вид), возник в 1861 г., когда Т. Грэм для разделения веществ применил диализ (рис. 10.5).

Метод диализа основан на неодинаковой способности компонентов растворов к диффузии через тонкие пленки — мембраны (из целлофана, пергамента, нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы). Этот метод широко применяют для очистки коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений. Вещества, не проникающие через мембраны при диализе, были названы коллоидами. Любое вещество при подходящих условиях может быть получено в коллоидном состоянии (П. П. Веймарн, 1906 г.).

В 30—40-х годах XX века была выяснена химическая природа первичных частиц обратимых (лиофильных) коллоидов, оказавшихся макромолекулами. В связи с этим от коллоидной химии отделилась новая химическая дисциплина — физическая химия высокомолекулярных соединений. Однако в силу исторических причин, общности молекулярно-кинетических свойств лиофильных и лиофобных коллоидов, частого образования гетерогенных структур в молекулярных коллоидах, а также существования многочисленных композиций из высокомолекулярных соединений и высокодисперсных систем (например, резины, многие лакокрасочные материалы, стеклопластики, пено- и поропласты) предмет коллоидной химии трактуют как физическую химию гетерогенного дисперсного состояния вещества, межфазовых поверхностей и высокомолекулярных соединений.



## 10.4. Дисперсионный анализ. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

Дисперсионный анализ состоит в определении размеров частиц и удельной поверхности дисперсной фазы, а в случае полидисперсных систем также в установлении распределения диспергированного вещества по фракциям различного размера.

Простейшим методом дисперсионного анализа является ситовой анализ, состоящий в рассеве исследуемого образца через сита с определенными размерами отверстий. Определив массу каждой из фракций, находят распределение исследуемого образца по фракциям разного размера. Ситовой анализ позволяет анализировать порошки до 60 мкм в поперечнике. Методы дисперсионного анализа более высокодисперсных систем основываются на их оптических и молекулярно-кинетических свойствах.

Взаимодействие света с веществом зависит от соотношения длины волны света и размеров частиц, на которые падает световой поток. Это взаимодействие происходит по законам геометрической оптики (отражение, преломление), если размеры объекта больше длины волны света. Если размеры частиц меньше половины длины волны света, то происходит рассеивание света в результате его дифракции. Область видимого света характеризуется длиной волн от 760 до 400 нм. Поэтому в молекулярных и коллоидных системах видимый свет рассеивается, а в проходящем свете эти растворы прозрачны. Наибольшей интенсивности рассеивание света достигает в коллоидных системах, для которых светорассеяние является характерной качественной особенностью. Обнаружение в растворе пути луча источника света при рассматривании раствора перпендикулярно к направлению этого луча позволяет отличить коллоидный раствор от истинного. На этом же принципе основано устройство ультрамикроскопа, в котором наблюдения проводят, в отличие от обычного микроскопа, перпендикулярно направлению проходящего через объект света. Схема поточного ультрамикроскопа Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко приведена на рис. 10.6. С помощью этого прибора определяют концентрацию дисперсных частиц в аэрозолях и коллоидных растворах.

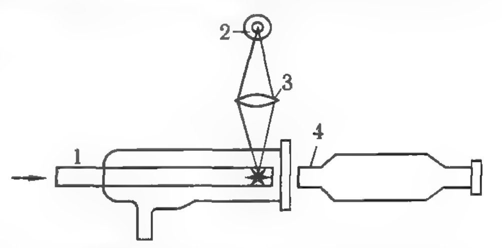


**Рис. 10.6. Схема поточного ультрамикроскопа Б. В. Дерягина и Г. Я. Власенко:** 1 — кювета; 2 — источник света; 3 — линза; 4 — тубус микроскопа.

Форму коллоидных частиц, вирусов, многих макромолекул, включая молекулы более крупных белков, впервые оказалось возможным увидеть на флуоресцирующем экране и сфотографировать с помощью электронного микроскопа, изобретенного в конце 30-х годов XX века. Длина волны потока электронов при достаточной ускоряющей разности потенциалов имеет порядок $10^{-10}$ м, что меньше размеров коллоидных частиц. Поэтому взаимодействие потока электронов с коллоидными частицами происходит по законам геометрической оптики [3].

[3] Максимальное увеличение электронного микроскопа достигает 600 000 раз, а светового — только 1500 раз.

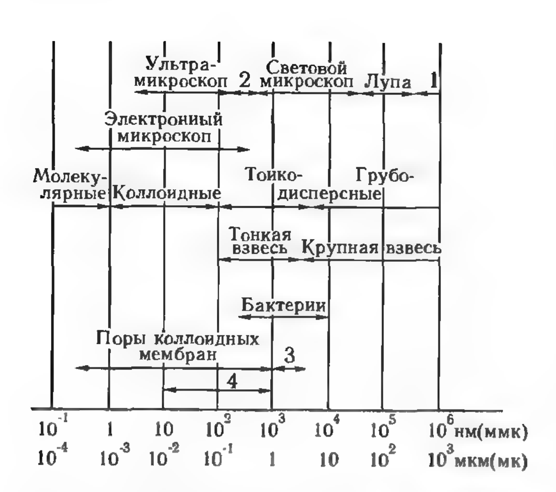



**Рис. 10.7. Границы размеров частиц дисперсных систем и применения оптических методов определения дисперсности:** 1 — глаз; 2 — ультрафиолетовый микроскоп. Для сравнеия показан размер пор бумажных фильтров (3) и пор ультрафильтров (4).

На рис. 10.7 показаны пределы применимости оптических методов исследования дисперсных систем. Коллоидные частицы проходят через бумажные фильтры, но задерживаются *ультрафильтрами* (мембранными фильтрами), представляющими собой гели полимеров в виде пленок. Зная радиус пор ультрафильтров, можно оценить размер коллоидных частиц.

*Молекулярно-кинетическими* называют те свойства, которые связаны с хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. Различия в молекулярно-кинетическом поведении молекулярно-, коллоидно- и микроскопически-дисперсных систем зависят от размеров частиц, образующих эти системы, и носят количественный характер.

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия и седиментация.

*Броуновским движением* называется беспорядочное, хаотичное — подобно рою комаров, пляшущих в солнечном луче, — движение коллоидно- и микроскопически-дисперсных частиц. Это явление получило название по имени Р. Броуна, впервые в 1827 г. обнаружившего под микроскопом непрерывные колебательные движения пыльцы растений в ее взвеси в воде.

А. Эйнштейн в 1905 г. и независимо от него М. Смолуховский в 1906 г. развили молекулярно-статистическую теорию броуновского движения, доказав, что оно является видимым под микроскопом отражением невидимого теплового, хаотичного движения молекул дисперсионной среды. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды; она возрастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды. Для частиц крупнее $10^3$ нм броуновское движение прекращается. В конце первого десятилетия XX века Ж. Перрен, исследуя броуновское движение сферических частиц, вычислил по уравнению Эйнштейна — Смолуховского значение постоянной Авогадро, оказавшееся в хорошем согласии с его значениями, найденными другими методами. Тем самым была доказана справедливость молекулярно-статистической теории броуновского движения и подтверждена реальность существования молекул дисперсионной среды, находящихся в непрерывном тепловом хаотическом движении. В настоящее время наблюдения за броуновским движением используют для определения размеров дисперсных частиц.

Скорость *диффузии* при постоянных температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. Медленность диффузии является признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ.

*Седиментацией* называют свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля. Скорость оседания прямо пропорциональна



ускорению гравитационного поля Земли ($g$), разности плотностей частиц и окружающей среды, квадрату радиуса оседающих сферических частиц и обратно пропорциональна вязкости среды (закон Стокса, 1880 г.).

Седиментируют только достаточно крупные частицы. Так, частицы кварца размером $5 \cdot 10^3$ нм оседают в воде за час на 3 см. Седиментации частиц размером $10^3$ нм и менее препятствует броуновское движение. Поэтому истинные и коллоидные растворы, включая растворы высокомолекулярных соединений, седиментационно устойчивы, а суспензии — неустойчивы.

Предоставив суспензии осаждаться под действием силы тяжести, через определенные промежутки времени определяют массу частиц, накопившихся на чашечке, погруженной в суспензию на определенную глубину. Так можно установить распределение частиц по фракциям разного размера. Такой метод дисперсионного анализа суспензий получил название *седиментационного анализа*. Его широко применяют при изучении дисперсных систем с размерами частиц от $10^3$ до $10^5$ нм, в частности почв и грунтов.

Применение ультрацентрифуг, в которых ускорение в миллион раз превосходит ускорение силы тяжести, дало возможность изучить седиментацию белков и других высокомолекулярных соединений, а также вирусов.

За последние годы широкое применение для разделения высокомолекулярных веществ и определения их молекулярной массы нашел предложенный Л. Поратом и П. Флодином метод гель-фильтрации (гель-хроматографии). Гель-хроматография состоит в фильтровании исследуемого раствора через колонки, заполненные зернами набухающего трехмерного полимера (сефадекса). Набухшие зерна сефадекса представляют собой своеобразные «клетки», внутрь которых могут проникнуть путем диффузии только молекулы (ионы) подходящего размера. Более крупные молекулы проходят с фильтрационным потоком мимо зерен сефадекса (рис. 10.8). Набор различных марок сефадексов с возрастающим размером «клеток» позволяет отделять низкомолекулярные вещества от высокомолекулярных, разделять макромолекулы, изучать образование ассоциатов в макромолекулярныхрастворах.

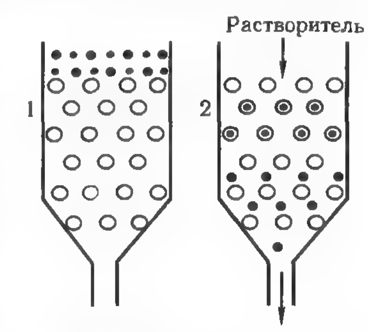



**Рис. 10.8. Схема гель-хроматографии:** 1 — на колонку с гелем (сферические светлые частицы) нанесен исследуемый раствор; 2 — после промывания колонки растворителем.

## 10.5. Сорбция и сорбционные процессы. Молекулярная адсорбция

*Сорбцией* (от латинского «*sorbeo*» — поглощаю, втягиваю) называют любой процесс поглощения одного вещества (*сорбтива*) другим (*сорбентом*), независимо от механизма поглощения. В зависимости от механизма сорбции различают адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

*Адсорбцией* называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция происходит на любых межфазовых поверхностях, и адсорбироваться могут любые вещества. Адсорбционное равновесие, т. е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим равновесием и быстро устанавливается. Адсорбция уменьшается с повышением температуры.

В ряде случаев поглощение одного вещества другим не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме сорбента. Такое поглощение называют *абсорбцией*. Примером процесса абсорбции является растворение газов в жидкостях. Поглощение одного вещества другим, сопровождающееся

химическими реакциями, называют *хемосорбцией*. Так, поглощение аммиака или хлороводорода водой, поглощение влаги и кислорода металлами с образованием оксидов и гидроксидов, поглощение диоксида углерода оксидом кальция — примеры хемосорбционных процессов. *Капиллярная конденсация* состоит в сжижении паров в микропористых сорбентах. Она происходит вследствие того, что давление паров над вогнутым мениском жидкости в смачиваемых ею узких капиллярах меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре.

Таким образом, сорбционные процессы различны по их механизму. Однако любой сорбционный процесс начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, газообразными или твердыми.

Как указывалось, все самопроизвольные процессы на границах раздела фаз происходят в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии. Следовательно, положительная адсорбция, приводящая к повышению концентрации вещества в пограничном слое, возможна только в том случае, если при этом уменьшается величина поверхностного натяжения.

Рассмотрим взаимосвязь поверхностного натяжения растворов с адсорбцией на границе раздела жидкость-газ. Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации последнего и от температуры. Зависимость поверхностного натяжения растворов при постоянной температуре от концентрации растворенного вещества называют *изотермой поверхностного натяжения*. Растворенные вещества или понижают поверхностное натяжение растворителя, и в таком случае их называют *поверхностно-активными* веществами (ПАВ), или повышают поверхностное натяжение (*поверхностно-инактивные* вещества), или не влияют на величину поверхностного натяжения растворителя (рис. 10.9). В водных растворах поверхностно-активны полярные органические соединения (спирты, кислоты, амины, фенолы). Поверхностно-инактивно большинство сильных электролитов.

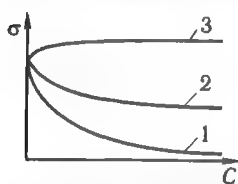



**Рис. 10.9. Изотермы поверхностного натяжения растворов ($\sigma$ — поверхностное натяжение, $C$ — концентрация раствора):** 1, 2 — растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) с большей (1) и меньшей (2) поверхностной активностью; 3 — раствор поверхностно-инактивного вещества.

Поверхностно-активные вещества делятся на две большие подгруппы: 1) истинно растворимые в воде и 2) мицеллярные коллоиды. ПАВ первой подгруппы представляют собой дифильные молекулы с короткими углеводородными радикалами, а ПАВ второй подгруппы — дифильные молекулы с длинными углеводородными радикалами, малорастворимые в воде.

Разность концентраций растворенного вещества в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора называют поверхностным избытком этого вещества и обозначают греческой буквой Г («гамма»). ПАВ положительно адсорбируются в поверхностном слое и, следовательно, для них $\Gamma > 0$, поскольку это приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Напротив, поверхностно-инактивные вещества адсорбируются отрицательно, т. е. их концентрация в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора ($\Gamma < 0$). При этом поверхностное натяжение несколько возрастает в результате того, что в растворах сильных электролитов поверхностные молекулы воды втягиваются внутрь раствора с бóльшей силой, чем в чистой воде.

Пример изотермы адсорбции для поверхностно-активного вещества показан на рис. 10.10. Как видно, с увеличением концентрации раствора Г достигает предельного значения ($\Gamma_\infty$), когда весь поверхностный слой занят молекулами ПАВ,



вытеснившими молекулы растворителя. В таких насыщенных мономолекулярных поверхностных слоях молекулы ПАВ правильно ориентированы своей полярной группой к полярной фазе (например, воде), а неполярным углеводородным радикалом — к неполярной фазе (например, воздуху), образуя подобие частокола.

Аналогично изменяется пограничное натяжение и происходит адсорбция третьего компонента на границе двух несмешивающихся жидкостей.

Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел также происходит в результате уменьшения свободной поверхностной энергии. Ввиду трудности измерения поверхностного натяжения твердых тел, об адсорбции на них судят, непосредственно определяя количество адсорбированного вещества. Последнее тем больше, чем больше поверхность адсорбента. Поэтому для осуществления адсорбционных процессов весьма важно создание высокопористых адсорбентов с развитой внутренней поверхностью, которую характеризуют удельной поверхностью, т. е. поверхностью, приходящейся на 1 г сорбента. Важнейшими пористыми сорбентами являются активный уголь и силикагель. Поглощающая способность угля подмечена еще в XVIII веке. Однако лишь в 1915 г. Н. Д. Зелинский разработал способ получения *активных углей*, предложив их в качестве универсальных поглотителей отравляющих веществ, и совместно с Э. Л. Кумантом сконструировал угольный противогаз с резиновой маской. Один из первых способов активирования древесного угля состоял в обработке его перегретым паром для удаления смолистых веществ, образующихся при сухой перегонке древесины и заполняющих поры в обычном угле. Современные методы получения и исследования активных углей в нашей стране разработаны М. М. Дубининым. Удельная поверхность активных углей достигает 1000 м$^2$ на грамм. Активный уголь является гидрофобным адсорбентом, плохо поглощает пары воды и очень хорошо — углеводороды.

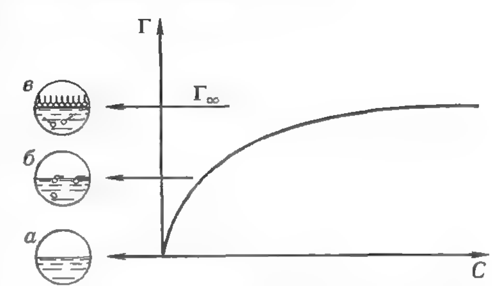



**Рис. 10.10. Изотерма поверхностного избытка (Г) в растворах поверхностно-активного вещества. Структура поверхностного слоя:** *а* — чистый растворитель; *б* — ненасыщенный мономолекулярный слой ПАВ; *в* — насыщенный мономолекулярный слой ПАВ.

Для поглощения паров воды широко применяют гидрофильный адсорбент, представляющий собой аэрогель обезвоженной кремниевой кислоты и получивший название *силикагеля*. Промышленность изготовляет ряд марок силикагеля с различным размером и распределением пор.

В отличие от поверхности жидкостей, не все точки поверхностей твердых тел равноценны в отношении их адсорбционной способности. При малых концентрациях газов адсорбция происходит мономолекулярно по наиболее активным участкам адсорбента — его «активным центрам», представляющим собой отдельные атомы или группы атомов поверхности, силовое поле которых наименее насыщено. При адсорбции газов, находящихся при температурах ниже их критической температуры, мономолекулярная адсорбция с увеличением давления может переходить в полимолекулярную.

Повышение температуры и понижение давления приводят к *десорбции* газов и паров. Вследствие этого сорбционно-десорбционные методы широко применяют в промышленности для извлечения различных веществ из воздушной среды, а также для разделения газов и паров.

При адсорбции растворенных веществ из растворов на твердых адсорбентах всегда, в той или иной степени, происходит также адсорбция растворителей. Поэтому адсорбция из растворов носит конкурентный характер между поглощением растворенных веществ и растворителя. Адсорбироваться могут как растворенные неэлектролиты, так и электролиты. В связи с этим различают молекулярную и ионную адсорбцию из растворов.

С целью уменьшения адсорбции растворителя при молекулярной сорбции из водных растворов обычно применяют гидрофобный адсорбент — активный уголь, а при сорбции из неполярных растворителей (углеводородов) гидрофильный адсорбент — силикагель. Адсорбция протекает по активным центрам адсорбента, часто мономолекулярно и высокоизбирательно. Изотермы молекулярной адсорбции из растворов, так же как газов и паров, имеют вид кривой, приведенной на рис. 10.10. Десорбцию, осуществляемую с помощью жидкостей, обычно называют *элюцией*, а жидкости или растворы, применяемые для этих целей, *элюентами*.

Сорбция может происходить в статических или в динамических условиях. Сорбцию называют *статической*, когда поглощаемое вещество (сорбтив), находящееся в газообразной или жидкой фазе, приведено в контакт с неподвижным сорбентом или перемешивается с ним. Статическую активность сорбента характеризуют количеством поглощенного вещества на единицу массы сорбента в определенных условиях.

*Динамической* сорбцию называют в том случае, когда поглощаемое вещество находится в подвижной жидкой или газообразной фазе, которая фильтруется через слой сорбента. Динамическую активность адсорбента характеризуют временем от начала пропускания адсорбтива до его проскока, т. е. до появления его за слоем адсорбента (Н. А. Шилов, 1917 г.). В промышленности сорбционно-десорбционные процессы, как правило, осуществляют в динамических условиях, так как это обеспечивает непрерывность технологических процессов и возможность их автоматизации.

## 10.6. Ионообменная адсорбция

При адсорбции электролитов преимущественно адсорбируются или катионы, или анионы, которые заменяются на эквивалентное количество ионов того же знака из адсорбента. Раствор остается при этом электронейтральным. Таким образом, адсорбция электролитов происходит путем эквивалентного обмена ионов одинакового знака, а потому получила название *ионообменной адсорбции*. Ионообменный механизм адсорбции электролитов первоначально был подмечен агрономами и почвоведами при вытеснении одних ионов почвенных электролитов другими. К. К. Гедройц доказал (1918 г.) эквивалентность обмена катионов в почвах и создал учение о почвенном поглощающем комплексе (высокодисперсной органоминеральной части почвы), обусловливающем способность почв удерживать необходимые растениям растворимые соли в доступной для корневого питания форме.

Неорганические и органические материалы, способные к обмену ионов, получили название *ионитов*. Их делят на *катиониты* (для обмена катионов) и *аниониты* (для обмена анионов). Разнообразные синтетические ионообменные материалы химической промышленностью выпускаются в виде зернистых порошков, волокон и мембран.

Органические и неорганические иониты нерастворимы в воде. Они представляют собой трехмерный каркас, в который включены несущие заряд группы атомов, называемые потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака называют противоионами. Они связаны с потенциалопределяющими ионами каркаса электростатическими силами, а потому способны к обмену на другие ионы. Так, структуру стекла составляет трехмерная сетка кремнекислородных (силикатных) ионов. В пустотах этой трехмерной кремнекислородной решетки находятся катионы щелочных или щелочноземельных металлов, удерживаемые электростатическими силами и способные к обмену на другие катионы (в частности, на ионы водорода).



В органических ионитах трехмерный каркас образован сеткой из углеродных атомов, с которыми ковалентно связаны, например, сульфо-, карбокси- или триметиламмоний-группы:

$$-\mathrm{S}(=\mathrm{O})_2-\mathrm{O}^- \qquad -\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{O}^- \qquad -\mathrm{N}^+(\mathrm{CH_3})_3$$

Рис. 10.11 иллюстрирует обмен катионов на $H^+$-форме катионита и обмен анионов на $OH^-$-форме анионита. Ионный обмен является обратимым процессом.

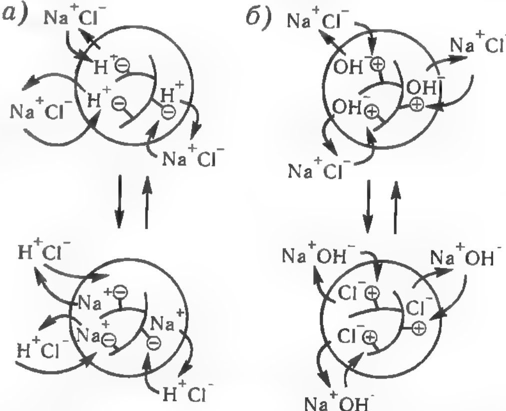



**Рис. 10.11. Схема ионного обмена в зернах катионита (*а*) и анионита (*б*).** Потенциалопределяющие — ионогенные группы, химически связанные с каркасом ионита: соответственно ⊖ и ⊕. Катионит в $H^+$-форме, анионит в $OH^-$-форме; $H^+$ и $OH^-$ — ионы, которые в растворе NaCl обмениваются, соответственно, на ионы $Na^+$ и $Cl^-$.

Катионит как поливалентный электролит с электровалентностью $x$ запишем схематично как $R^{x-}$. Тогда после внесения $H^+$-формы катионита в раствор электролита, например, NaCl, установится равновесие:

$$\underset{\text{катионит}}{R^{x-}xH^+} + \underset{\text{раствор}}{xNaCl} \rightleftarrows \underset{\text{катионит}}{R^{x-}(x-y)H^+yNa^+} + \underset{\text{раствор}}{(x-y)NaCl + yHCl} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{катионит}}{R^{x-}xNa^+} + \underset{\text{раствор}}{xHCl}$$

Максимальное количество ионов, которое поглощается обменным путем 1 г ионита, называют *емкостью поглощения*, или обменной емкостью [4]. Она достигает 6—10 ммоль экв/г. Ионообменное равновесие определяется природой ионита, гидратацией обменивающихся ионов, их концентрацией в фазе ионита и в растворе. Обмен разновалентных ионов зависит также от величины их заряда. Большой вклад в разработку теории и практики ионного обмена внес Б. П. Никольский.

Иониты широко используют для уменьшения жесткости воды и ее обессоливания, для выделения и разделения разнообразных неорганических и органических ионов.

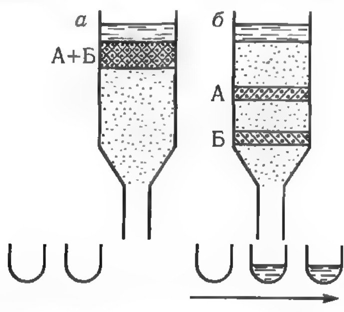
[4] Емкость поглощения почв относят к 100 г почвы и называют обменной поглотительной способностью почвы.

Ионный обмен используют в кожевенной, гидролизной, фармацевтической промышленности для очистки растворов, а также для удаления солей из сахарных сиропов, молока, вин. С помощью ионитов улавливают ионы ценных элементов из природных растворов и отработанных вод различных производств. Промышленное производство многих продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (антибиотиков, аминокислот) оказалось возможным или было значительно удешевлено благодаря использованию ионитов. Применение ионного обмена позволило усовершенствовать методы качественного и количественного анализа многих неорганических и органических веществ.

К веществам, обладающим ионообменными свойствами, принадлежат некоторые марки стекол. Их структуру составляет силикатный каркас и электростатически связанные с ним катионы, способные к обмену на ионы водорода раствора. Из таких стекол изготовляют *стеклянные электроды*, обладающие свойствами водородного электрода. Стеклянные электроды применяют для определения pH растворов в условиях, когда пользование водородным электродом затруднительно или невозможно (например, в присутствии сильных окислителей). Разработаны также стекла, электродный потенциал которых определяется концентрацией других ионов, — например, ионов натрия, других щелочных элементов, серебра, таллия, иона аммония.

## 10.7. Хроматография

Мысль о том, что адсорбция в динамических условиях улучшит разделение сложных смесей, впервые возникла у М. С. Цвета. Исходя из этой идеи, он в 1903 г. предложил новый метод анализа таких смесей, названный им *хроматографическим*.



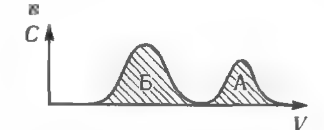




**Рис. 10.12. Проявительная (элюентная) хроматография:**
*а* — первичная хроматограмма;
*б* — проявленная хроматограмма;
*в* — выходная кривая проявительного анализа.

Сущность метода заключается в следующем. Раствор исследуемой смеси вводят в «хроматографическую колонку» — стеклянную трубку, заполненную адсорбентом, предварительно промытым, а затем пропитанным растворителем. Компоненты смеси адсорбируются в верхней части колонки, не разделяясь или разделяясь лишь частично; образуется первичная хроматограмма (рис. 10.12, *а*). Затем ее «проявляют». Для этого в колонку подают чистый растворитель (элюент), который десорбирует ранее адсорбированные вещества и перемещает их со своим потоком вниз по колонке. При движении по колонке происходят многократные акты адсорбции и десорбции, приводящие к разделению компонентов смеси в соответствии с законом адсорбционного замещения Цвета (1910 г.), который состоит в следующем: *если растворенные вещества* А, В, С, ... *по своему относительному сродству к адсорбенту образуют адсорбционный ряд* А > В > С ..., *тогда каждый из членов адсорбционного ряда вытесняет последующий и, в свою очередь, вытесняется предыдущими, более сильно адсорбирующимися*. В результате на колонке образуется проявленная хроматограмма (рис. 10.12, *б*). Цвет применил этот метод для разделения на адсорбентах белого цвета (мел, оксид кальция, крахмал, целлюлоза) смеси пигментов листьев



растений. Проявленная хроматограмма расцвечивалась зонами разнообразной окраски. Отсюда возникло название предложенного Цветом метода — *хроматография* («цветозапись» от греч. «хромос» — цвет, «графе» — писать).

Продолжая промывание колонки растворителем, достигают выхода из нее разделяющихся веществ, которые обнаруживают путем анализа последовательных порций вытекающего из колонки раствора (элюата). Если построить выходную кривую, т. е. график зависимости концентрации элюата ($C$) от объема пропущенного через колонку раствора ($V$), то на этой кривой выходу компонентов исходной смеси из колонки соответствуют хроматографические пики (рис. 10.12, *в*). Часто не происходит полного разделения компонентов и отдельные пики взаимно перекрываются. Построение выходных кривых является наиболее распространенной формой колоночной хроматографии, так как не связано ни с окраской разделяемых компонентов, ни с цветом адсорбента. В настоящее время хроматографией называют такие физико-химические методы разделения компонентов смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, которые осуществляют путем сорбции в динамических условиях.

В зависимости от преобладающего физико-химического сорбционного процесса, определяющего разделение компонентов смеси, различают хроматографию адсорбционную, ионообменную, осадочную и распределительную. Разделяемые компоненты могут находиться в подвижной жидкой или газовой фазе, а неподвижная фаза может быть как твердой, так и жидкой. Зерна адсорбента или ионита могут заполнять колонну (колоночная хроматография) или составлять тонкий плотный слой на стеклянной пластинке (тонкослойная хроматография). Жидкий адсорбент может наноситься на стенки узкой, длинной капиллярной трубки (капиллярная хроматография).

Создание и совершенствование хроматографических методов исследования в значительной степени обусловило быстрые темпы развития современной молекулярной биологии, химии редкоземельных и трансурановых элементов. Хроматографические методы выделения и разделения разнообразных веществ осуществлены также в крупных промышленных масштабах.

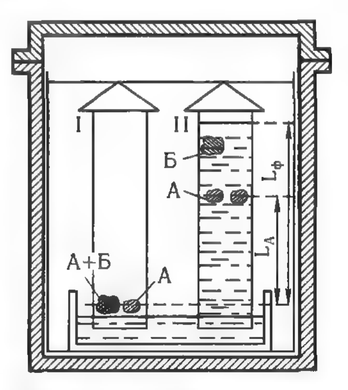



**Рис. 10.13. Восходящая распределительная хроматография на бумаге.**

Большое значение для анализа очень малых объемов растворов (0,01—0,1 мл) приобрела распределительная хроматография на бумаге, предложенная Консденом в 1944 г. Она основана на том, что между двумя несмешивающимися жидкостями третий компонент распределяется в соответствии с характерным для этого вещества коэффициентом распределения, представляющим отношение его концентраций в граничащих жидкостях (*закон распределения*).

Для осуществления хроматографического процесса необходимо, чтобы один слой жидкости перемещался относительно другого. В этом случае распределение растворенных веществ между двумя слоями жидкости происходит многократно в динамических условиях. При хроматографии на бумаге одна, более полярная жидкость сорбируется волокнами бумаги, образуя фиксированную (неподвижную) жидкую фазу; другая, менее полярная жидкость, смачивая волокна бумаги, поднимается по листу в силу явления капиллярного поднятия.

На рис. 10.13 показана схема распределительной хроматографии на бумаге («восходящая хроматография»). На стартовую линию полости хроматографической бумаги раздельно наносят по капле исследуемого раствора смеси веществ (А+Б) и предполагаемого компонента смеси — «свидетеля» (рис. 10.13, I).

Нижний край полоски бумаги погружают в растворитель. Когда фронт растворителя почти достигнет верхнего края полоски бумаги, пройдя путь $L_ф$ (рис. 10.13, II), компоненты исходной смеси, при правильно подобранной системе растворителей, разделяются на ряд пятен, которые выявляют соответствующими цветными реакциями на ожидаемые компоненты и сравнением с положением пятен «свидетелей». Путь, пройденный компонентом А исходной смеси ($L_А$), определяется коэффициентом распределения для данного вещества. Относительная величина этого пути $L_А/L_ф$, обозначаемая $Rf_А$, является характерной для каждого вещества в определенной системе растворителей.

## 10.8. Электрокинетические явления

Электрокинетическими явлениями называют перемещение одной фазы относительно другой в электрическом поле и возникновение разности потенциалов при течении жидкости через пористые материалы (потенциал протекания) или при оседании частиц (потенциал оседания). Перенос коллоидных частиц в электрическом поле называется *электрофорезом*, а течение жидкости через капиллярные системы под влиянием разности потенциалов — *электроосмосом*. Оба эти явления были открыты Ф. Ф. Рейссом в 1809 г.

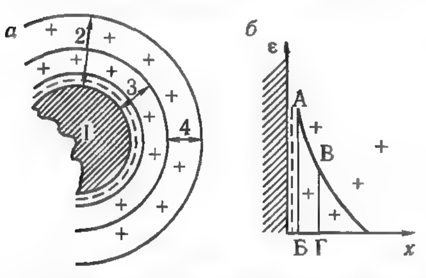



**Рис. 10.14. Схема строения коллоидной мицеллы (*а*) и изменения потенциала (*б*) в двойном электрическом слое:** 1 — ядро; 2 — двойной электрический слой; 3 — его адсорбционная часть; 4 — его диффузная часть; АБ — межфазовый $\varepsilon$-потенциал; ВГ — электрокинетический $\varphi$-потенциал; «−» — потенциалопределяющие ионы; «+» — противоионы.

Электрокинетические явления свидетельствуют о том, что на границе раздела фаз возникает *двойной электрический слой*, представляющий собой тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака. В дисперсных системах двойной электрический слой образуют ионы и дипольные молекулы. Ионный двойной электрический слой возникает либо в результате диссоциации ионогенных групп вещества твердой фазы, либо вследствие избирательной адсорбции ионов, достраивающих кристаллическую решетку твердой фазы. В результате на границе между твердой фазой и раствором возникает подобие конденсатора, внутренняя обкладка которого образована потенциалоопределяющими ионами, а наружная — противоионами.

Возникновение двойного электрического слоя путем избирательной адсорбции ионов рассмотрим на примере получения коллоидных частиц AgI при взаимодействии $AgNO_3$ и KI в их сильно разбавленных растворах при небольшом избытке KI.

На поверхности кристаллов преимущественно адсорбируются ионы, идентичные ионам, образующим кристаллическую решетку, либо сходные с ними. В рассматриваемом случае будут адсорбироваться ионы $I^-$, и поверхность кристалликов AgI приобретает отрицательный заряд. Межфазовый потенциал, или $\varepsilon$-потенциал (греч. ε — «эпсилон»), представляет собой работу против кулоновских сил, необходимую для переноса единицы заряда противоположного знака с поверхности кристалла в бесконечность.

Противоионы (в данном случае ионы $K^+$) находятся под действием электрического поля заряженной поверхности и теплового движения, стремящегося равномерно распределить их в объеме. Это приводит к закономерному динамическому распределению противоионов подобно облаку, плотность которого убывает по мере удаления от



заряженной поверхности. Внешняя граница этого облака противоионов определяет толщину двойного электрического слоя (рис. 10.14).

При относительном перемещении фаз, из-за гидратации твердой поверхности и ионов граница скольжения проходит на некотором расстоянии от твердой поверхности. В результате этого двойной электрический слой подразделяется на плотную (адсорбционную) и диффузную части (рис. 10.14).

*Адсорбционная* (плотная) *часть* двойного электрического слоя состоит из потенциалопределяющих ионов и части противоионов. *Диффузная часть* двойного электрического слоя образована остальными противоионами. Скорость перемещения фаз в электрическом поле определяется величиной потенциала на поверхности скольжения, который поэтому назван *электрокинетическим потенциалом* и кратко обозначается как $\zeta$-потенциал (дзета-потенциал). Этому потенциалу приписывают знак заряда твердой поверхности.

В постоянном внешнем электрическом поле коллоидная частица перемещается к электроду, знак заряда которого противоположен знаку заряда поверхности коллоидной частицы (рис. 10.15, *а*). Электроосмотический перенос жидкости направлен к электроду, имеющему тот же знак, что и поверхность капилляра *K* (рис. 10.15, *б*). В этом случае в электрическом поле подвижны гидратированные противоионы, которые увлекают прилегающие к ним слои воды.

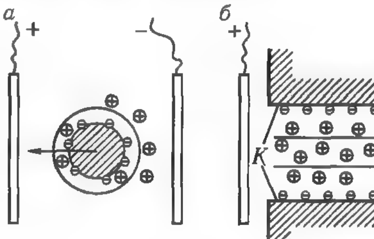



**Рис. 10.15. Схема передвижения коллоидной частицы при электрофорезе (*а*) и электроосмотического переноса жидкости через капилляр (*б*) (*K* — внутренняя поверхность капилляра).** Поверхности коллоидной частицы и капилляра заряжены отрицательно.

Изменение структуры двойного электрического слоя возможно в нескольких направлениях. При очень малых концентрациях электролитов, по мере заполнения активных центров поверхности потенциалопределяющими ионами, будет происходить увеличение $\varepsilon$-потенциала. Противоионы с высокой адсорбционной способностью (например, многозарядные ионы) могут проникнуть в адсорбционный слой в количествах, сверхэквивалентных первоначальным потенциалопределяющим ионам, вызывая изменение знака заряда поверхности с соответствующей перестройкой всего двойного электрического слоя (*перезарядка коллоидов*).

Диффузная часть двойного электрического слоя наиболее лабильна и изменчива. Противоионы обмениваются на другие ионы того же знака. Повышение концентрации раствора приводит к «вытеснению» противоионов из диффузной в плотную часть двойного электрического слоя. Толщина двойного электрического слоя и величина $\zeta$-потенциала уменьшаются. При некоторой концентрации раствора (примерно 0,1 н) все противоионы оказываются вытесненными в адсорбционный слой и $\zeta$-потенциал становится равным нулю. В этом случае изменение межфазового потенциала от его максимального значения на поверхности твердой фазы до нулевого целиком происходит в пределах адсорбционного слоя. Такое состояние коллоидной мицеллы называют *изоэлектрическим состоянием*.

Из сказанного следует, что электрокинетические явления проявляются в разбавленных растворах электролитов ($< 0,1$ н.). Электрокинетический потенциал имеет порядок 0,001—0,1 В. Несмотря на небольшую величину, $\zeta$-потенциал играет существенную роль в устойчивости коллоиднодисперсных систем (см. разд. 10.9).

Электрокинетические явления находят практическое применение. Так, с помощью электрофореза проводят формование различных изделий из тонких взвесей с последующим их спеканием. Метод электрофореза широко применяют для разделения, выделения и исследования биоколлоидов, особенно белков. Простой его вариант, называемый электрофорезом на бумаге, состоит в том, что нанесенное на полоску бумаги пятно исследуемой смеси белков разделяется на компоненты по величине их заряда, а следовательно, и скорости движения в поле постоянного электрического тока. Этим методом исследуют качественный и количественный состав белков крови и других биологических жидкостей.

Путем электроосмоса удаляют влагу из капиллярнопористых систем и понижают уровень грунтовых вод при возведении гидротехнических и других сооружений.

Возникновение электрических полей при течении грунтовых вод помогает в геологической разведке полезных ископаемых и водных источников.

## 10.9. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Как указывалось в разделе 10.2, качественная особенность дисперсных систем состоит в их агрегативной неустойчивости.

Предотвращение агрегации первичных дисперсных частиц возможно в результате действия трех факторов устойчивости дисперсных систем: 1) кинетического, 2) электрического и 3) структурно-механического.

Необходимым условием слипания двух частиц дисперсной фазы является их сближение, достаточное для проявления сил притяжения. Если частота столкновений коллоидных частиц мала, то дисперсная система может быть устойчивой (*кинетический фактор устойчивости*). Это может иметь место при очень малой концентрации дисперсных частиц (например, в некоторых аэрозолях) или при очень большой вязкости дисперсионной среды (например, в дисперсных системах типа $Т_1$—$Т_2$).

Большинство устойчивых дисперсных систем кроме дисперсной фазы и дисперсионной среды содержат еще 3-й компонент, являющийся стабилизатором дисперсности. Стабилизатором могут быть как ионы, так и молекулы, в связи с чем различают два механизма стабилизации дисперсных систем: электрический и молекулярно-адсорбционный.

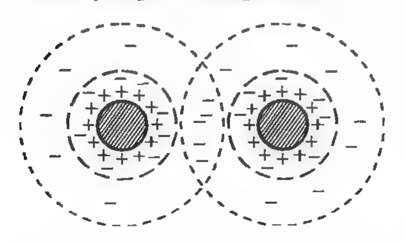


**Рис. 10.16. Схема перекрывания ионных атмосфер двух коллоидных частиц.**

*Электрическая стабилизация дисперсных систем* связана с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Такая стабилизация имеет основное значение для получения устойчивых лиозолей и суспензий в полярной среде, например в воде. В любом гидролизе все коллоидные частицы имеют одинаковый знак заряда. Однако коллоидная мицелла в целом электронейтральна в результате образования двойного электрического слоя. Поэтому электростатическое отталкивание между коллоидными частицами (*электрический фактор устойчивости*) возникает только при достаточном их сближении, когда происходит перекрывание их ионных атмосфер (рис. 10.16). Потенциальная энергия электростатического отталкивания тем больше, чем больше перекрывание диффузных частей двойного электрического слоя коллоидных частиц, т. е. чем меньше расстояние ($r$) между ними и чем больше толщина двойного электрического слоя.

Кроме электростатического отталкивания между коллоидными частицами, как и между молекулами любого вещества, действуют межмолекулярные силы



притяжения, среди которых наибольшую роль играют дисперсионные силы. Действующие между отдельными молекулами дисперсионные силы быстро убывают с увеличением расстояния между ними. Но взаимодействие коллоидных частиц обусловлено суммированием дисперсионных сил притяжения между всеми молекулами, находящимися на поверхности контакта коллоидных частиц. Поэтому силы притяжения между коллоидными частицами убывают медленнее и проявляются на бо́льших расстояниях, чем в случае отдельных молекул.

Потенциальная энергия взаимодействия ($E_{мв}$) между коллоидными частицами представляет собой алгебраическую сумму потенциальной энергии электростатического отталкивания ($E_{от}$) и потенциальной энергии дисперсионного притяжения ($E_{пр}$) между ними:

$$E_{мв} = E_{пр} + E_{от}$$

Если $E_{от} > E_{пр}$ (по абсолютной величине), то отталкивание преобладает над притяжением и дисперсная система устойчива. Если $E_{от} < E_{пр}$, то происходит слипание сталкивающихся при броуновском движении коллоидных частиц в более крупные агрегаты и седиментация последних. Коллоидный раствор *коагулирует*, т. е. разделяется на коагулят (осадок) и дисперсионную среду.

В этом состоит сущность теории электрической стабилизации и коагуляции дисперсных систем Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека (теории ДЛФО).

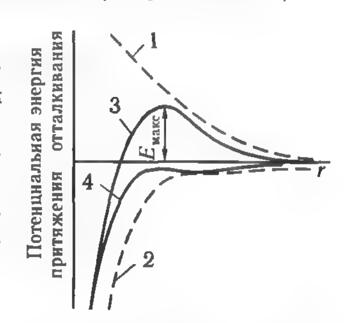



**Рис. 10.17. Потенциальная энергия взаимодействия между двумя одинаково заряженными частицами:** 1 — электрическое отталкивание ($E_{от}$); 2 — дисперсионное притяжение ($E_{пр}$); 3 — результирующая энергия взаимодействия ($E_{мв}$); 4 — то же, но при более крутом падении кривой 1; $r$ — расстояние между частицами; $E_{макс}$ — потенциальный барьер взаимодействия дисперсных частиц.

На рис. 10.17 приведены зависимости величин $E_{от}$ и $E_{пр}$ от расстояния между коллоидными частицами. Как видно, результирующая энергия взаимодействия (кривая 3 на рис. 10.17) приводит к притяжению ($E_{мв} < 0$) на очень малых и отталкиванию ($E_{мв} > 0$) на больших расстояниях между частицами. Решающее значение для устойчивости дисперсных систем имеет величина потенциального барьера отталкивания ($E_{макс}$), которая, в свою очередь, зависит от хода кривых $E_{от}$ и $E_{пр}$. При больших значениях этого барьера коллоидная система устойчива. Слипание коллоидных частиц возможно лишь при достаточном их сближении. Это требует преодоления потенциального барьера отталкивания. При некоторых небольших положительных значениях $E_{макс}$ (кривая 3) преодолеть его могут лишь немногие коллоидные частицы с достаточно большой кинетической энергией. Это соответствует стадии медленной коагуляции, когда только небольшая часть соударений коллоидных частиц приводит к их слипанию. При медленной коагуляции со временем происходит некоторое уменьшение общего числа коллоидных частиц в результате образования агрегатов из 2–3 первичных частиц, но коагулят не выпадает. Подобную коагуляцию, не сопровождающуюся видимым изменением коллоидного раствора, называют *скрытой коагуляцией*. При дальнейшем уменьшении потенциального барьера скорость коагуляции, характеризуемая изменением числа частиц в единицу времени, возрастает. Наконец, если потенциальный барьер переходит из области отталкивания в область притяжения (кривая 4 на рис. 10.17), наступает *быстрая коагуляция*, когда каждое

соударение коллоидных частиц приводит к их слипанию; в коллоидном растворе образуется осадок — коагулят, происходит *явная коагуляция*.

Потенциальный барьер отталкивания ($E_{макс}$) возникает в результате суммирования сил отталкивания и притяжения, действующих между коллоидными частицами. Поэтому все факторы, влияющие на ход кривых 1 и 2 (рис. 10.17), приводят к изменению как величины $E_{макс}$, там и положения максимума (т. е. расстояния, соответствующего $E_{макс}$).

Значительное уменьшение $E_{макс}$ происходит в результате изменения потенциальной энергии электростатического отталкивания (т. е. хода кривой 1), вызванного добавлением электролитов к коллоидному раствору. С увеличением концентрации любого электролита происходит перестройка двойного электрического слоя, окружающего коллоидные частицы: все бóльшая часть противоионов вытесняется из диффузной в адсорбционную часть двойного электрического слоя. Толщина диффузной части двойного электрического слоя (слой 4 на рис. 10.14), а вместе с ней и всего двойного электрического слоя (слой 2 на рис. 10.14) уменьшается. Поэтому кривая потенциальной энергии электростатического отталкивания снижается более круто, чем показанная на рис. 10.17 кривая 1. В результате этого потенциальный барьер отталкивания ($E_{макс}$) уменьшается и смещается в сторону меньшего расстояния между коллоидными частицами. Когда двойной электрический слой сжимается до толщины адсорбционного слоя (слой 3 на рис. 10.14), то вся кривая взаимодействия дисперсных частиц оказывается в области притяжения (кривая 4 на рис. 10.17), наступает быстрая коагуляция. Такое измерение устойчивости коллоидного раствора происходит при добавления любого электролита.

Коагулирующее действие электролитов характеризуют *порогом коагуляции*, т. е. наименьшей концентрацией электролита, вызывающей коагуляцию. В зависимости от природы электролита и коллоидного раствора порог коагуляции изменяется в пределах от $10^{-5}$ до 0,1 моль в литре золя. Наиболее существенное влияние на порог коагуляции оказывает заряд *коагулирующего иона* электролита, т. е. иона, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы.

Многозарядные противоионы электролита имеют повышенную адсорбционную способность по сравнению с однозарядными и проникают в адсорбционную часть двойного электрического слоя в больших количествах. При этом порог коагуляции уменьшается не пропорционально заряду противоиона, а значительно быстрее.

Блестящим подтверждением теории ДЛФО явился расчет Дерягиным и Ландау (1941 г.) соотношения значений порогов коагуляции вызываемой электролитами, содержащими ионы с разной величиной заряда. Оказалось, что порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда коагулирующего иона. Следовательно, значения порогов коагуляции для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов должны относиться, как

$$1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6 = 1 : 0{,}016 : 0{,}0014 : 0{,}00024\,,$$

что близко к соотношениям концентраций электролитов, которые наблюдались при коагуляции разнообразных гидрозолей. Сказанное иллюстрируют данные табл. 10.2, где приведены молярные концентрации эквивалентов электролитов ($c_{эк}(B)$), вызывающие коагуляцию гидрозоля оксида мышьяка (III), и их отношение к порогу коагуляции LiCl ($(c_{эк}(B))_x/(c_{эк}(B))_{LiCl}$).

*Молекулярно-адсорбционная стабилизация дисперсных систем* играет большую роль в устойчивости дисперсий как в водной, так и в неводных средах. Дисперсные системы в неводных средах в принципе менее устойчивы, чем в водной среде. В неполярной и не содержащей воды дисперсионной среде частицы дисперсной фазы лишены электрического заряда. Электрический фактор стабилизации отсутствует. Между дисперсными частицами действуют только силы взаимного притяжения. Ослабление этих сил, приводящее к стабилизации дисперсных систем, может происходить в результате образования вокруг коллоидных частиц адсорбционных слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Такие слои ослабляют взаимное притяжение частиц дисперсной фазы и создают механическое препятствие их сближению.



*Таблица 10.2. Пороги коагуляции ($c_{эк}(B)$) отрицательно заряженного золя $As_2O_3$ электролитами*

| Электролит | $c_{эк}(B)\cdot10^3$, н | $\frac{(c_{эк}(B))_x}{(c_{эк}(B))_{LiCl}}$ | Электролит | $c_{эк}(B)\cdot10^3$, н | $\frac{(c_{эк}(B))_x}{(c_{эк}(B))_{LiCl}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 58,4 | 1,00 | $MgCl_2$ | 0,717 | 0,012 |
| NaCl | 51,0 | 0,87 | $CaCl_2$ | 0,649 | 0,011 |
| KCl | 49,5 | 0,85 | $SrCl_2$ | 0,635 | 0,011 |
| $KNO_3$ | 50,0 | 0,86 | $AlCl_3$ | 0,093 | 0,0016 |

Стабилизация дисперсных систем за счет сольватации дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды возможна как в полярных, так и в неполярных средах. Так, гидратация частиц глины и кремниевой кислоты имеет существенное значение для устойчивости суспензий глин и золя кремниевой кислоты в водной среде.

Однако стабилизация дисперсных систем значительно более эффективна при добавлении к ним поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз. Адсорбционные слои ПАВ и высокомолекулярных соединений, обладая упругостью и механической прочностью, предотвращают слипание дисперсных частиц. Образование таких молекулярно-адсорбционных твердообразных поверхностных слоев П. А. Ребиндер назвал *структурно-механическим* фактором стабилизации дисперсных систем. Этот механизм стабилизации играет основную роль при получении предельно устойчивых высококонцентрированных пен, эмульсий, коллоидных растворов и суспензий не только в неводных, но и в водных средах. Для структурно-механической стабилизации дисперсий в водной среде применяют мыла щелочных металлов, белки, крахмал, а в неводных средах — мыла щелочноземельных металлов, смолы, каучуки. Такие вещества называют *защитными коллоидами*.

## 10.10. Структурообразование в дисперсных системах. Физико-химическая механика твердых тел и дисперсных структур

Как указывалось в разделе 10.1, дисперсные системы разделяют на две большие группы: свободнодисперсные, или неструктурированные, и связнодисперсные, или структурированные системы. Последние образуются в результате возникновения контактов между дисперсными частицами. Особенности этих контактов зависят от природы, величины, формы, концентрации дисперсных частиц, а также от их распределения по размерам и взаимодействия с дисперсионной средой.

На рис. 10.18 схематично показаны виды возможных контактов между частицами в структурированных дисперсных системах. Выделяют два, резко различающихся по своим свойствам, типа пространственных структур, названных

Ребиндером *коагуляционными* и *конденсационными* структурами. Основное различие этих структур состоит в неодинаковой природе контакта между частицами дисперсной фазы. В коагуляционных структурах этот контакт осуществляется или через очень тонкие прослойки дисперсионной среды (рис. 10.18, *а*) и точечные контакты (рис. 10.18, *в*), или при участии макромолекул (рис. 10.18, *б*). Конденсационные структуры возникают как результат склеивания, сваривания, срастания частиц дисперсной фазы на отдельных участках поверхности (рис. 10.18, *г*).

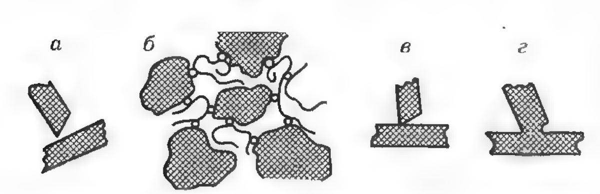



**Рис. 10.18. Виды контактов в пространственных дисперсных структурах:** *а*, *б* — коагуляционные с низкомолекулярными сольватными (*а*) и высокомолекулярными (*б*) слоями; *в* — точечные; *г* — фазовые контакты.

Коагуляционные пространственные структуры образуются из свободнодисперсных систем, когда дисперсионное притяжение между частицами преобладает над электростатическим отталкиванием. В этом случае энергия результирующего взаимного притяжения частиц сравнима с энергией их теплового броуновского движения.

На первых этапах коагуляционного взаимодействия возникают агрегаты из двух, трех, а иногда и цепочки первичных дисперсных частиц; коллоидный раствор сохраняет текучесть, так как развитие структуры не дошло до образования непрерывной сетки. Возникает *жидкообразная коагуляционная структура* (соответствующая стадии скрытой коагуляции, см. разд. 10.9). В потоке жидкости агрегаты распадаются и вновь образуются; каждой скорости потока соответствует своя равновесная величина агрегатов, а следовательно, и оказываемого ими сопротивления потоку жидкости. Поэтому возникновение пространственных структур в растворах обнаруживается по изменению вязкости в зависимости от скорости потока жидкости[5].

Дальнейший рост агрегатов приводит к образованию коагулята (седимента) или геля (рис. 10.3). Возникает твердообразная пространственная коагуляционная структура, которая может быть плотной или рыхлой.

Плотная структура (рис. 10.3, *б*) возникает, когда частицы дисперсной фазы укладываются в осадке наиболее плотно, «скользя» друг относительно друга; если первичные частицы соединяются в цепочки, то коагуляционная структура будет рыхлой — «арочной» (рис. 10.3, *в*). Образованию геля (рис. 10.3, *а*) особенно благоприятствует вытянутая форма частиц дисперсной фазы, но при больших концентрациях гелеобразование возможно и в случае сферических частиц, если они склонны к цепочкообразованию.

Свежеполученные коагуляты во многих случаях способны вновь переходить в состояние золя. Такой изотермический переход коагулят $\longrightarrow$ золь называют *пептизацией*, а вызывающие его вещества — *пептизаторами*. Пептизаторы являются стабилизаторами дисперсных систем и могут быть веществами как ионной (электролиты), так и молекулярной природы. Адсорбируясь на поверхности первичных частиц, пептизаторы ослабляют взаимодействие между ними, что приводит к распаду агрегатов и переходу коагулята в состояние золя. Пептизацию часто наблюдают при промывании дистиллированной водой находящихся на фильтре свежеполученных осадков гидроксидов и сульфидов металлов.

[5] Для обычных жидкостей в условиях ламинарного (послойного) потока вязкость (коэффициент внутреннего трения) не зависит от скорости течения жидкости.



Промывание дистиллированной водой уменьшает концентрацию электролитов, что приводит к изменению структуры двойного электрического слоя — часть противоионов переходит из адсорбционного в диффузный слой, возрастает электрокинетический потенциал частиц коагулята. В результате осадок гидроксида или сульфида на фильтре уменьшается — пептизируется, проходя через поры фильтра в виде золя.

Обычно пептизируемость коагулятов уменьшается со временем в результате развития точечных контактов между первичными частицами; происходит упрочнение коагуляционных структур. Подобное самопроизвольное изменение свойств коллоидных растворов, коагулятов, студней и гелей называют *старением коллоидов*. Оно проявляется в агрегации частиц дисперсной фазы, в уменьшении их числа и степени их сольватации (в случае водных растворов — гидратации), а также в уменьшении поверхности раздела между фазами и адсорбционной способности.

Коагуляционные структуры обладают определенным комплексом механических свойств, обусловленным тонкими прослойками дисперсионной среды на участках контактов частиц дисперсной фазы. Сетчатый каркас из дисперсных частиц удерживается за счет межмолекулярных сил, которые невелики. Поэтому прочность коагуляционных структур незначительна.

Для коагуляционных структур, образованных частицами вытянутой или пластинчатой формы, а также цепочечными агрегатами, характерна *тиксотропия* (от греч. «тиксис» — встряхивание, «трепо» — изменяется). Так называют обратимое разрушение структуры с переходом в текучее состояние при механических воздействиях, например при встряхивании, и самопроизвольное восстановление структуры, «отвердевание» в покое. Тиксотропность может быть полезным свойством: например, масляные краски, будучи разжижены механическим воздействием, не стекают с вертикальных поверхностей в результате тиксотропного структурирования.

Коагуляционные структуры проявляют *структурную вязкость*, т. е. изменение вязкости от предельно высоких значений, когда структура еще не разрушена, до предельно низких величин при полном разрушении структуры и ориентации частиц их длинной осью по направлению потока жидкости. Различие между этими предельными значениями вязкости может достигать $10^8$—$10^9$ раз. Высококонцентрированные коагуляционные структуры (пасты) пластичны, т. е. их деформация необратима.

При высушивании материалов, имеющих коагуляционную структуру, коагуляционные контакты переходят в точечные, прочность материала быстро возрастает, но он теряет пластичность. Оводнение такого высушенного материала (например, бумажной массы, высушенной глины, керамической массы) приводит к его размоканию со снижением прочности.

Слабое взаимодействие частиц в сухих дисперсных системах обусловливает их пылевидность, что, в частности, отрицательно сказывается на плодородии слабоструктурированных почв. Плохую структуру почв исправляют, внося в них органические удобрения. В настоящее время структуру почв улучшают также, вводя в них синтетические полимеры, например полиакриламиды. Концентрация их в почве должна быть такова, чтобы макромолекулы, адсорбируясь на почвенных частицах, связали несколько таких частиц в единый агрегат (рис. 10.18, *б*). Аналогичным путем достигают закрепления песков и создают упрочненные грунтовые дороги.

Конденсационные дисперсные структуры в зависимости от механизма возникновения фазового контакта (рис. 10.18, *г*) между частицами дисперсной фазы подразделяются на два подтипа: а) структуры спекания (срастания) и б) кристаллизационные структуры твердения.

Конденсационные структуры спекания (срастания) возникают в результате сварки, сплавления, спекания или склеивания дисперсных частиц в точках касания. Такая структура получается при термической обработке коагуляционной структуры, когда частицы дисперсной фазы «свариваются» по местам точечных контактов. Она характерна для ряда адсорбентов (силикагель, алюмогель), которые вследствие рыхлой их структуры являются хрупкими.

При высокой плотности упаковки дисперсных частиц конденсационные структуры спекания приобретают высокую прочность и часто жаропрочность. Таковы композиции из металла и тугоплавкого оксида металла, например спеченный алюминиевый порошок (САП). На алюминиевый порошок наращивают тонкую оксидную пленку и порошок спекают под давлением. Структура САП представляет собой каркас из пленки $Al_2O_3$ толщиной 10—20 нм, в ячейки которой включены зерна алюминия с сохранением частичных контактов между ними. Таким образом, конденсационные структуры представляют собой непрерывные каркасы дисперсной фазы и дисперсионной среды, вдвинутые друг в друга и не потерявшие дисперсности.

Конденсационная структура может быть получена и при конденсации дисперсной фазы из пересыщенных паров, растворов или расплавов. При образовании и росте зародышей новой фазы из концентрированных пересыщенных систем может возникнуть непрерывный сетчатый каркас путем срастания и переплетения растущих частиц дисперсной фазы. Если эти частицы представляют собой кристаллы, возникающие структуры называют кристаллизационно-конденсационными структурами твердения.

Бетонная смесь состоит из цемента, заполнителей — песка, гравия, щебня — и воды. Зерна цемента, представляющие собой алюминаты и силикаты кальция, постепенно растворяются, и из пересыщенного раствора выделяются менее растворимые кристаллы гидратов. Твердение бетонной массы состоит в срастании и переплетении этих кристаллов, связывающих песок, гравий и щебень в монолит. Введение в бетонные смеси поверхностно-активных веществ, электролитов, применение вибрационных механических воздействий привели к разработке новой технологии изготовления бетонных изделий повышенной прочности и твердости с одновременным улучшением экономических показателей производства.

Сцепление элементов конденсационных структур осуществляется путем образования химических связей, что обусловливает значительную прочность этих структур. Конденсационные структуры не тиксотропны и не пластичны, это упруго-хрупкие, необратимо разрушаемые структуры, в отличие от тиксотропно-обратимых коагуляционных структур.

Область науки, изучающая физическую химию процессов деформирования, разрушения и образования материалов и дисперсных структур, называется *физико-химической механикой твердых тел и дисперсных структур*. Это новая область научного знания, пограничная коллоидной химии, молекулярной физике твердого тела, механике материалов и технологии их производства. Основной задачей физико-химической механики является создание материалов с заданными свойствами и оптимальной для целей их применения структурой. В частности, физико-химическая механика ставит своей задачей повышение прочности материалов. Этим достигается снижение массы и увеличение срока службы изделий, уменьшение расхода материалов на их изготовление, что приводит к повышению экономической эффективности производства.

Другая задача физико-химической механики тесно связана с механической технологией — обработкой металлов, горных пород, стекол, пластиков путем дробления, давления, резания, волочения — и состоит в управлении происходящими при этом процессами деформации, образования новых поверхностей и диспергирования.



В 1928 г. П. А. Ребиндер обнаружил, что прочность кристаллов каменной соли $NaCl$ и кальцита $CaCO_3$ значительно понижается в водных растворах ПАВ по сравнению с их прочностью на воздухе. Так был открыт эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел, названный «эффектом Ребиндера».

В результате адсорбции ПАВ по местам дефектов кристаллической решетки (микротрещин, зародышевых трещин, границ зерен в поликристаллических материалах) облегчаются деформация и разрушение любых твердых материалов. Адсорбция ПАВ уменьшает поверхностную энергию и тем самым облегчает образование новых поверхностей при разрушении материалов.

Эффект адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел нашел широкое применение при совершенствовании разнообразных технологических процессов. Используя этот эффект, удалось достигнуть значительного повышения скоростей при бурении и проходке скважин в горных породах, облегчить обработку металлов резанием, давлением и волочением, повысить чистоту поверхностей при шлифовании и полировании, создать более совершенные смазки, облегчившие приработку деталей машин.

Прочность реальных материалов из-за дефектов их кристаллической структуры значительно ниже прочности идеальных монокристаллов. Если диспергировать материал до частиц, размеры которых соизмеримы с расстояниями между дефектами структуры, то прочность таких высокодисперсных частиц будет близка к прочности идеальных твердых тел. Отсюда возникла идея о повышении прочности материалов путем их измельчения с последующим свариванием, спеканием уплотненных дисперсных порошков. На основе этой идеи разработано производство новых материалов и изделий из них — порошковая металлургия, металлокерамика. О нанокристаллическом состоянии вещества см. разд. 5.5.

Широкие возможности создания новых материалов открываются на основе композиций из неорганических веществ и полимеров органических соединений. Примером их являются резины, состоящие из вулканизованных каучуков и сажи, масса которой достигает 50% массы резины. В зависимости от соотношения компонентов и от распределения серы и сажи в каучуке можно получать резины с разнообразными свойствами. На этом примере полезно подчеркнуть различие понятий о веществах и материалах. Каучук, сажа, сера — это вещества, из которых создается материал определенной структуры — резина.

# Часть II. Введение в химию элементов

Глава 11

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

### 11.1. Происхождение химических элементов

Экспериментально установлено, что межзвездное пространство содержит водород, элементарные частицы и остатки ранее существовавших звезд. Сами звезды представляют собой водородную плазму, состоящую из протонов, электронов и атомов водорода.

Химические элементы возникли в результате протекания ядерных реакций. Однако для осуществления ядерных реакций требуется высокая энергия частиц, которая достигается при температурах около $10^8$ К. Считается, что условия для протекания ядерных реакций создаются в результате достижения, с определенной плотностью, суммарной массы частиц межзвёздного пространства около 0,03 массы Солнца. Тогда, в силу всемирного закона тяготения, вещество еще более сжимается и при этом выделяется энергия. При достаточном разогреве такой массы начинают протекать ядерные реакции синтеза новых элементов.

Первоначально ядра протия (протоны) при столкновении с нейтронами образуют ядра дейтерия с одновременным испусканием гамма-излучения и выделением большого количества тепловой энергии ($76{,}6 \cdot 10^6$ кДж/моль):

$$^1_1\mathrm{H} + ^1_0n \longrightarrow ^2_1\mathrm{H} + \gamma.$$

В результате система частиц дополнительно нагревается. Это вызывает протекание других реакций синтеза новых ядер. Осуществляется синтез ядер гелия:

$$^2_1\mathrm{H} + ^2_1\mathrm{H} \longrightarrow ^3_2\mathrm{He} + ^1_0n \longrightarrow ^4_2\mathrm{He}$$

и ядер трития:

$$^2_1\mathrm{H} + ^2_1\mathrm{H} \longrightarrow ^3_1\mathrm{H} + ^1_1\mathrm{H}\,.$$

Протекание данных ядерных процессов называют реакциями водородно-гелиевого цикла.

Дальнейшее повышение температуры способствует синтезу ядер большей массы. Накопившиеся ядра гелия при столкновении образуют ядра бериллия, а при столкновении с последними — ядра углерода:

$$^4_2\mathrm{He} + ^4_2\mathrm{He} \longrightarrow ^8_4\mathrm{Be}$$

$$^8_4\mathrm{Be} + ^4_2\mathrm{He} \longrightarrow ^{12}_6\mathrm{C}\,.$$

Такие реакции протекают на поверхности молодых звезд, на Солнце.

Накопившиеся ядра углерода служат основой для синтеза из углерода азота и кислорода (осуществляется углерод-азотный цикл):

$$^{12}_6\mathrm{C} + ^1_1\mathrm{H} \longrightarrow ^{13}_7\mathrm{N}$$

$$^{12}_6\mathrm{C} + ^4_2\mathrm{He} \longrightarrow ^{16}_8\mathrm{O}$$





и ряда других реакций распада и синтеза ядер с образованием других изотопов углерода, азота и кислорода.

Когда температура звездной массы достигает $6 \cdot 10^8$ К, начинают осуществляться реакции, в ходе которых синтезируются ядра элементов третьего периода:

$$^{12}_6\mathrm{C} + ^{12}_6\mathrm{C} \longrightarrow ^{24}_{12}\mathrm{Mg}$$

$$^{12}_6\mathrm{C} + ^{12}_6\mathrm{C} \longrightarrow ^{23}_{11}\mathrm{Na} + ^1_1\mathrm{H}$$

$$^{12}_6\mathrm{C} + ^{12}_6\mathrm{C} \longrightarrow ^{20}_{10}\mathrm{Ne} + ^4_2\mathrm{He}$$

При дальнейшем повышении температуры звезды начинаются реакции синтеза ядер еще более тяжелых элементов. При температуре приблизительно равной $3 \cdot 10^9$ К синтезируются ядра железа и примыкающих к нему по периодической системе элементов: Cr, Mn, Co, Ni, Cu и более тяжелых ядер.

Упрощенно вышеупомянутые основные этапы синтеза ядер можно представить следующей схемой:

$$^1_1\mathrm{H} \to ^2_1\mathrm{H} \to ^4_2\mathrm{He} \to ^8_4\mathrm{Be} \to ^{12}_6\mathrm{C} \begin{cases} \to ^{24}_{12}\mathrm{Mg} \to {}_{26}\mathrm{Fe},\ {}_{28}\mathrm{Ni},\ \ldots,\ {}_{50}\mathrm{Sn},\ \cdots,\ {}_{82}\mathrm{Pb} \\ \to ^{16}_8\mathrm{O} \to \cdots \\ \to ^{13}_7\mathrm{N} \to \cdots \to \cdots \ (\uparrow ^{16}_8\mathrm{O}) \end{cases}$$

В конечном итоге повышение температуры звездной массы и, соответственно, кинетическая энергия ее частиц достигают такой величины ($T$ около $10^{10}$ К), что силы гравитации не могут удержать частицы вещества вместе. Происходит взрыв звезды и ее охлаждение. Большинство возникших элементов уже не могут участвовать в естественных ядерных реакциях из-за недостаточной кинетической энергии и остаются стабильными. Так появились химические элементы Земли.

### 11.2. Распространенность химических элементов на Земле

Распространенность элементов на Земле принято оценивать в кларках. Используют массовый или атомный кларк. *Массовый кларк* элемента рассчитывается как отношение массы всех атомов данного элемента, встречающихся в любых соединениях и видах, к общей массе всех элементов. *Атомный кларк* характеризует то, насколько часто встречаются атомы данного элемента среди атомов всех остальных элементов, во всех соединениях и видах. Атомный кларк расчитывается аналогично массовому, но только вместо масс атомов берется их количество.

Все химические элементы по своей распространенности в земной коре делятся на три большие группы: широко распространенные, элементы средней распространенности и редкие элементы (табл. 11.1).

*Таблица 11.1. Распространенность некоторых химических элементов в земной коре*

| Широко распространенные элементы | Элементы средней распространенности | Редкие элементы |
|---|---|---|
| (массовый кларк более 1%) | (массовый кларк от $10^{-3}$ до 1%) | (массовый кларк менее $10^{-3}$%) |
| O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H | Ti, C, Cl, P, S, Mn, Ba, F, N, Sr, Cr, Zr, V, N, Zn, B, Cu, Li, Co, Sn, Pb | La, ..., Hg, W, Sc, Bi, Ag, Pd, Pt, Au, Ne, Kr, Xe, Ra |

Химический состав, распространение и распределение элементов и их соединений на Земле изучает *геохимия*. В соответствии с основным законом геохимии ***общая распространенность элемента зависит от свойств его атомного ядра,***

*а характер распределения — от свойств внешней электронной оболочки его атома.*

*Распространенность* элемента связана с устойчивостью его ядра и ходом реакций ядерного синтеза элементов. В соответствии с этим существуют приближенные правила, определяющие распространенность элемента. Так замечено, что элементы с малыми атомными массами более распространены, чем тяжелые элементы. Далее, атомные массы наиболее распространенных элементов выражаются числами, кратными четырем; элементы с четными порядковыми номерами распространены в несколько раз больше, чем соседние с ними нечетные элементы. Установлено, что изменение величин кларков элементов с увеличением порядкового номера элемента соответствует характеру изменения дефектов масс.

Если элемент относительно равномерно распределен в земной коре и не образует скоплений своих соединений, то его относят к *рассеянным* элементам. К числу рассеянных элементов принадлежат Ga, Cd, Rb, Tl, In, V, Ge и др. Такие элементы как бы не проявляют через свои наиболее устойчивые соединения собственной «химической индивидуальности». Поэтому они встречаются в виде примесей к минералам других элементов.

## 11.3. Металлы

Из 110 известных к настоящему времени элементов только 22 относятся к неметаллам, большинство же элементов — металлы. Металлы отличаются от неметаллов физическими, химическими, механическими свойствами. Особенности этих отличий обусловлены электронным строением простых веществ, вытекающим из числа и типа валентных электронов атомов элементов.

Как уже отмечалось, к металлам относят все *s*-, *d*-, *f*-элементы, а также *p*-элементы, условно располагающиеся в нижней части периодической системы от диагонали, проведенной от бора к астату. В подавляющем числе простых веществ этих элементов реализуется металлическая связь. Металлы — элементы, атомы которых имеют сравнительно мало электронов на внешней электронной оболочке (главным образом 1, 2 и 3) и проявляют электроположительные свойства, т. е. обладают низкой электроотрицательностью (меньше 2).

Металлам присущи характерные признаки, проявляющиеся, как правило, одновременно. Почти все металлы тяжелее воды, твердые вещества в компактном состоянии. Им присущ так называемый металлический блеск. Большинство из них — серые или белые, но медь, цезий и золото — красного или желтого цвета[1]. В высокодисперсном состоянии металлы обычно имеют черный цвет и не блестят.

Металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, под давлением становятся текучими, что определяет их гибкость и ковкость. Для них характерно свойство испускания (отдачи) электронов в окружающее пространство под действием различных квантов энергии: под действием света (фото-), при нагревании (термо-), при разрыве (экзоэлектронная эмиссия).

Многие другие вещества обладают достаточной твердостью (алмаз, кварц и др.). Также блеск, металлический звон, ковкость свойственны отдельным видам керамики. Отдельные полимерные материалы органической природы обладают электропроводностью, соизмеримой с электропроводностью металлов (модифицированный полиацетилен). Однако, только у металлов все эти свойства присутствуют одновременно.

[1] Сверхчистые металлы могут иметь другие цвета и оттенки например, монокристаллы меди — темно-золотые, серебра — зеркально-голубые, висмута — жемчужно-матовые.



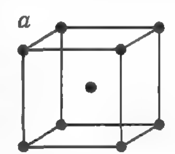
Главным признаком металлов как химических веществ является их способность «отдавать» электроны атомам и ионам других веществ.

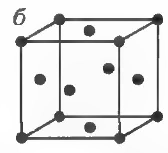
Металлы, как правило, не бывают окислителями. Но примеры того, что они все же могут присоединять электроны, имеются. Натрий хорошо растворяется в жидком аммиаке. Эти растворы содержат как атомы, так и ионы натрия: $Na^-$, Na, $Na^+$. В комплексных соединениях — карбонилах: $Na_2[Cr(CO)_5]$; $Na_2[Me(CO)_4]$, где Me = Fe, Co, Nb, Rh, — *d*-элементы имеют отрицательные степени окисления −2. Известны комплексные соединения, где отрицательные степени окисления проявляют другие *d*-элементы: Ti, V, Mn, Ni, а также щелочные элементы.

*Металлы* — это простые вещества, которым одновременно присущи высокие и изотропные электро- и теплопроводность, электронная эмиссия, ковкость, характерные металлический блеск и звон при ударе, в подавляющем большинстве высокая плотность и твердость в компактном состоянии и при условиях, близких к нормальным. С химической точки зрения, металлы — восстановители в подавляющем большинстве случаев.

**11.3.1. *Физические свойства металлов.*** Металлы являются главным конструкционным материалом в современной промышленности и технике. Физические свойства металлов определяют возможность их использования как конструкционных материалов в определенном интервале температур или нагрузок.

Главное влияние на физические свойства металлов оказывает электронное строение атомов элемента и строение кристаллической решетки металла. Важными характеристиками кристаллической решетки являются ее симметрия и координационное число металла. Кристаллические решетки металлов бывают различной симметрии, но наиболее часто встречаются: объемно-центрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и плотнейшая гексагональная (Г) кристаллическая решетка (рис. 11.1).





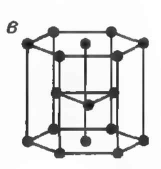



**Рис. 11.1. Виды основных кристаллических решеток металлов:** *а* — объемноцентрированная кубическая; *б* — гранецентрированная кубическая; *в* — плотнейшая гексагональная.

Кристаллическое строение металлов изучается различными методами. Их можно разделить на две группы. К первой принадлежат методы изучения внутреннего строения кристаллов, ко второй — методы изучения их внешних форм. Внутреннее строение кристаллов изучается главным образом с помощью рентгеноструктурного анализа. По его данным для всех металлов установлены типы и параметры кристаллических решеток.

Объемноцентрированная кубическая решетка имеется в металлах: Li, Na, K, V, Cr, Fe при температурах до 911 и от 1392 °C до плавления, Pb, W и др.; гранецентрированная кубическая — Al, Ca, Fe при температурах от 911 до 1392 °C, Ni, Cu, Ag, Au и др.; гексагональная характерна для Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn и др.

Размеры, форму и взаимное расположение кристаллов в металлах изучают металлографическими методами. Наиболее полную оценку структуры металла в этом отношении дает микроскопический анализ его шлифа. Из испытуемого металла вырезают образец и его плоскость шлифуют, полируют и протравливают специальным раствором (травителем). В результате травления выявляется структура образца, которую рассматривают или фотографируют с помощью металлографического микроскопа.

Кристаллы металлов обычно имеют небольшие размеры. Поэтому любое металлическое изделие состоит из большого числа кристаллов. Такая структура называется *поликристаллической*. При кристаллизации металла из расплавленного состояния растущие кристаллы мешают друг другу принять правильную форму. Поэтому кристаллы поликристаллического тела имеют неправильную форму и в отличие от правильно ограненных кристаллов называются *кристаллитами* или *зернами*. Зерна различаются между собой пространственной ориентацией их кристаллических решеток (рис. 11.2).

При травлении шлифа границы зерен разъедаются сильнее; они становятся углубленными. Свет, падая на них, рассеивается, и в поле зрения микроскопа границы зерен представляются темными, а сами зерна — светлыми (рис. 11.3).

Специальными способами получают куски металлов, представляющие собой один кристалл — монокристаллы. Монокристаллы металлов, а также неметаллов изготовливают для научных исследований и для специальных отраслей техники (полупроводники, лазеры и др.).

Внутренняя структура зерна металла не является строго правильной. Металлам, как и всем реальным кристаллам, присущи дефекты структуры. При этом многие свойства металлов сильно зависят от характера и от числа имеющихся в металле дефектов. Так, в процессах диффузии важную роль играют вакансии. Эти процессы протекают, например, при насыщении в горячем состоянии поверхностного слоя металлического изделия другими элементами для защиты от коррозии или для придания поверхности изделия твердости. Проникновение атомов постороннего элемента в глубь металла происходит, в основном, по местам вакансий. С повышением температуры число вакансий возрастает, что служит одной из причин ускорения процесса диффузии.

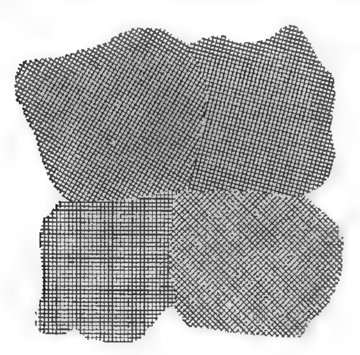


**Рис. 11.2. Схема различной ориентации кристаллических решеток в поликристаллическом теле.**

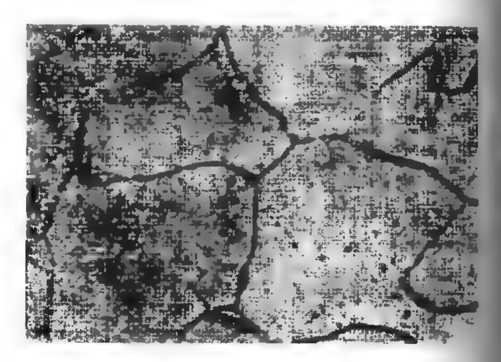


**Рис. 11.3. Микроструктура металла (стократное увеличение).**

Координационное число металла при образовании ОЦК решетки равно восьми. Такая решетка, как уже говорилось, свойственна, например, металлическому натрию, железу при температуре до 911 °C. Атом натрия имеет один электрон на внешней электронной оболочке, с помощью которого он образует металлическую связь с другими атомами. В то же время остальные его валентные орбитали являются вакантными. Избыток числа орбиталей над числом электронов приводит к образованию такой структуры, когда каждый атом натрия «создает» у себя устойчивую восьми-электронную оболочку благородных газов, отстоящих как слева (Ne), так и справа (Ar) от натрия в периодической системе. Это достигается при количестве ближайших атомов в кристаллической решетке (координационном числе) равном восьми. Аналогично, атом хрома в основном



состоянии имеет электронную конфигурацию Cr ... $3s^2p^6d^54s^1$ с одним валентным $s$-электроном, как у натрия. Его кристаллическая решетка также является решеткой ОЦК.

Всегда по известной электронной конфигурации атома можно определить симметрию кристаллической решетки простого вещества данного элемента. Так, алюминию с электронной конфигурацией атома в возбужденном состоянии Al* ... $3s^1p^2$ свойственна ГЦК решетка, а для атомов магния (Mg* ... $3s^1p^1$), скандия (Sc* ... $4s^1p^1$) — гексагональная решетка.

На симметрию кристаллической решетки $d$-элементов их $(n-1)$ $d$-электроны практически не влияют. Но если атом металла содержит неспаренные $d$-электроны, то эти электроны могут взаимодействовать с $d$-электронами соседних атомов металла и образовывать дополнительные ковалентные связи. Аналогичное взаимодействие возможно и для $p$-элементов. В этих металлах существуют металлическая и ковалентная связи одновременно. Ковалентная локализованная связь обладает свойством направленности, а металлическая — ненаправленная связь. Поэтому первый вид связи обуславливает более упорядоченное состояние, а второй — менее упорядоченное, т. е. с большей энтропией. При более высоких температурах на структуре кристаллической решетки и свойствах простого вещества сказывается, в основном, наличие металлической связи. Понижение температуры приводит к уменьшению отрицательного энтропийного $(-T \cdot \Delta S)$ вклада в изменение энергии Гиббса и начинает преобладать более упорядоченная локализованная ковалентная связь. Типичным примером является олово. Так, стабильной модификацией олова при $t > 13{,}2$ °C является мягкий металл («белое» олово), в то время как при более низких температурах устойчивее «серое» олово, представляющее собой твердый и хрупкий порошок с кристаллической решеткой типа алмаза — кристалла, с ковалентной связью:

| α-Sn | $\xrightarrow{t\,>\,13{,}2\,°\mathrm{C}}$ | β-Sn | $\xrightarrow{t\,=\,161\,°\mathrm{C}}$ | γ-Sn | $\xrightarrow{t\,=\,231\,°\mathrm{C}}$ | $Sn_{(ж)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,75 г/см$^3$ | | 7,29 г/см$^3$ | | | | |
| серый порошок | | металл с матовой поверхностью | | металл с гладкой блестящей поверхностью | | жидкость |

Другим, практически важным примером влияния ковалентной составляющей химической связи на свойства металла является марганец (см. гл. 25).

**Плотность металлов.** Плотность ($\rho$) металлов изменяется в очень широких пределах (рис. 11.4).

Характер изменения плотности металлов определяется совместным влиянием ряда факторов: симметрии кристаллической решетки, координационного числа и размеров атома. Так, в 4-м периоде радиус атомов от $s$-элементов к $d$-элементам, находящимся в центре периода, уменьшается. Поэтому максимум плотности приходится на металлы элементов центра периода. В 6-м периоде плотность металлов еще более увеличивается за счет лантаноидного сжатия радиусов атомов элементов.

Различают легкие металлы ($\rho < 5$ г/см$^3$) и тяжелые. Самый легкий металл — литий ($\rho = 0{,}53$ г/см$^3$), а самый тяжелый — осмий (22,5 г/см$^3$). Легче воды всего три металла: литий, натрий и калий.

Плотность металла заметно меняется с температурой. Из-за увеличения амплитуды колебаний атомов при повышении температуры среднее равновесное расстояние между атомами увеличивается, а плотность, следовательно, уменьшается. Чем больше доля металлической связи и меньше доля ковалентной связи в металле, тем выше коэффициент термического расширения металла. Так, например, для Mg, Al, Zn коэффициент термического расширения в 2 — 4

раза больше, чем для Cr и Fe. Этот параметр важен при подборе пар металлов, эксплуатируемых в широком интервале температур: значения коэффициентов термического расширения должны быть, как можно ближе друг к другу.

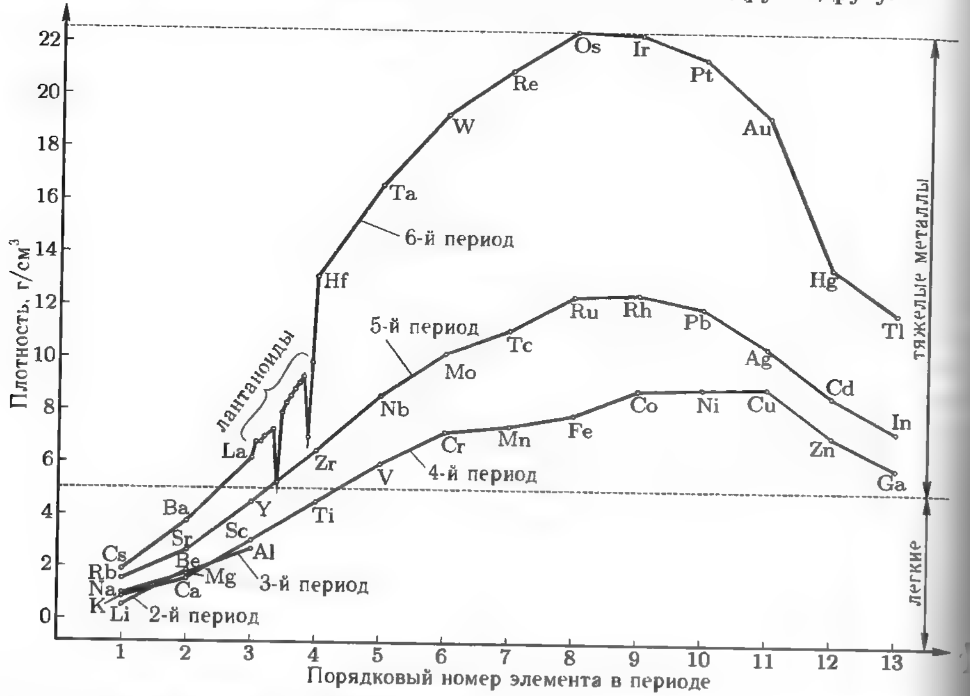



**Рис. 11.4. Изменение плотности металлов в зависимости от положения элемента в периодической системе.**

**Температура плавления металлов.** Твердое тело начинает плавиться, когда кинетическая энергия движения его частиц становится соизмеримой с энергией их притяжения друг к другу. Таким образом, чем меньше прочность химической связи в металлах, тем ниже температуры их плавления. Прочность химической связи в металлах определяется количеством валентных электронов атома элемента, причем увеличение их числа увеличивает прочность связи. Определяющим фактором увеличения с номером периода прочности связи между атомами $d$-элементов является увеличение (по модулю) энергии $s$-электронов из-за эффектов проникновения. Эффект проникновения $s$-электронов под $d$- и $f$-электронные подоболочки стабилизирует состояние электронов и понижает их энергию. Наличие неспаренных $(n-1)$ $d$-электронов также увеличивает прочность химической связи в металлах за счет образования дополнительных ковалентных связей. Увеличение размеров атомов действует в противоположном направлении, как и увеличение координационного числа. Характер изменения температуры плавления металлов по периодам периодической системы во многом близок к изменению их плотности. В целом для металлов соблюдается следующая закономерность:

$$t_{пл}\ (s\text{-элементов}) < t_{пл}\ (p\text{-элементов}) < t_{пл}\ (d\text{-элементов}),$$

но встречаются и исключения. Природа жидкой ртути, как уже говорилось, связывается с релятивистскими эффектами.

Металлы, температура плавления которых превышает температуру плавления хрома (1890 °C), условно относят к *тугоплавким*. Понятие тугоплавкости широко используется при обсуждении свойств ряда металлов и многих сплавов (см. ч. 3).



**Электропроводность.** Высокая электропроводность металлов обусловлена высшей степенью делокализации электронов, наличием в кристаллической решетке электронов проводимости, отличающихся большой подвижностью (см. разд. 4.8). Создание разности потенциалов в металле приводит к направленному движению электронов — носителей электричества, возникает электрический ток.

Электропроводность металлов сильно зависит от степени очистки металла и понижается по мере появления новых примесей, что связано с нарушением упорядоченности в кристаллической решетке и возникновением новых препятствий направленному движению электронов. Металлы по своим электрическим свойствам относятся к проводникам.

Удельное электрическое сопротивление некоторых металлов представлено в табл. 11.2.

*Таблица 11.2. Удельное электрическое сопротивление некоторых металлов,* $10^{-6}$ Ом·см (20 °C)

| Bi | Pb | Fe | Ni | Al | Cu | Ag |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 116 | 20,1 | 9,7 | 6,8 | 2,7 | 1,7 | 1,6 |

Наименьшим электрическим сопротивлением обладают металлы, атомы которых имеют в качестве валентных только внешние $s$-электроны. (Атомы серебра, меди и золота вследствие проскока $s$-электронов имеют электронные конфигурации валентных оболочек атомов щелочных элементов $ns^1$). В этих случаях в компактных металлах реализуется, как правило, металлическая связь. Появление неспаренных $p$- и $d$-электронов приводит к увеличению доли направленных ковалентных связей, электропроводность уменьшается. Атом железа на предвнешней электронной оболочке имеет неспаренные $3d$-электроны, которые также образуют ковалентные связи. Кроме этого, в кристалле металла, когда энергетические уровни атомов объединяются в энергетические зоны, $3d$- и $4s$-зоны пересекаются. Поэтому при определенном возбуждении $s$-электроны могут перейти на молекулярные орбитали $d$-зоны и, таким образом, количество носителей заряда может уменьшиться. Поэтому металлы $d$-элементов с частично заполненной электронной $d$-подоболочкой у атомов имеют несколько более высокое электрическое сопротивление, чем металлы непереходных элементов.

Повышение температуры увеличивает электрическое сопротивление металлов. Это происходит вследствие увеличения амплитуды колебаний атомов кристаллической решетки металла, нарушающих условия направленного движения электронов.

**Теплопроводность.** Свободные электроны металла, находящиеся в постоянном движении, сталкиваются с колеблющимися атомами в узлах кристаллической решетки и обмениваются с ними энергией. Усилившиеся при нагревании металла колебания атомов незамедлительно передаются с помощью электронов соседним и удаленным атомам. В результате происходит быстрое выравнивание температуры по всей массе металла. Это и обеспечивает высокую теплопроводность металлов. Высокая теплопроводность металлов, по сути, определяется теми же факторами, что и электропроводность. Поэтому она в ряду металлов (табл. 11.2) изменяется противоположным образом изменению удельного электрического сопротивления и также сильно зависит от степени очистки металла от примесей.

**Контактные потенциалы.** На границе раздела фаз двух различных металлов всегда возникает контактная разность потенциалов. Один металл приобретает положительный потенциал, а другой — отрицательный. Это явление

обусловлено различной концентрацией электронов проводимости в контактирующих металлах и различной энергией, необходимой для вырывания электронов проводимости с поверхности металла (работой выхода электронов). Эта величина сильно зависит от наличия примесей в металле. Для некоторых металлов и сплавов величина контактного потенциала линейно изменяется с температурой, что используется для измерения температур по принципу термопар.

**Магнитные свойства.** По отношению к магнитному полю все металлы делятся на три группы: диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные. К диамагнитным веществам (обладающим отрицательной восприимчивостью к магнитному полю и оказывающим сопротивление силовым его линиям) относятся часть элементов I (Cu, Ag, Au), II группы (Be, Zn, Cd, Hg), III (Ga, In, Tl) и IV группы (Ge, Sn, Pb) периодической системы. Металлы щелочных, щелочноземельных элементов, а также большинства $d$-элементов хорошо проводят силовые линии магнитного поля, обладают положительной магнитной восприимчивостью. Они являются парамагнитными веществами и намагничиваются параллельно силовым линиям внешнего магнитного поля. Очень высокой магнитной восприимчивостью обладают Fe, Co, Ni, Gd, Dy. Они являются ферромагнетиками. Ферромагнетики характеризуются температурой, выше которой ферромагнитные свойства металла переходят в парамагнитные. Эта температура называется температурой Кюри. Для железа, кобальта и никеля эта температура составляет 768, 1075 и 362 °C, соответственно.

**Механические свойства.** Видимо, нет другой категории свойств металла, которая была бы столь чувствительной к несовершенствам кристаллической структуры, как механические свойства: твердость, пластичность, прочность.

В кристаллической решетке металла могут быть различные типы дефектов. Собственное нарушение порядка расположения атомов в кристаллической решетке определяют точечные дефекты. Бывают дефекты, вызванные присутствием чужеродных атомов, которые могут находиться в регулярных узлах и между узлов кристаллической решетки. Другой тип дефектов связан с тем, что отдельные атомы кристаллической решетки металла могут находиться в иных возбужденных состояниях, чем основная масса атомов. Такие дефекты называются электронными.

*Пластичность* металла определяется способностью металла не разрушаясь деформироваться так, что деформации остаются и после окончания действия нагрузки. Пластичность металлов имеет очень большое практическое значение. Благодаря этому свойству металлы поддаются ковке, прокатке, вытягиванию в проволоку (волочению), штамповке. Смещение заполненных атомами металла плоскостей в кристалле в определенных пределах не приводит к разрушению металлической связи. Механизм образования смещений связан с появлением и движением дислокаций. Хрупкими определенное время считались титан, вольфрам, хром, молибден, тантал, висмут, цирконий. Очищенные от примесей эти металлы — высокопластичные материалы, которые можно ковать, прессовать, прокатывать. В табл. 11.3 приведены значения относительного удлинения некоторых металлов, характеризующего их пластичность.

*Таблица 11.3. Относительные удлинения некоторых металлов, %*

| Cu | Al | Ni | Fe | W |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 40 | 40 | 25—55 | 0—4 |

Схема пластического сдвига в кристалле металла изображена на рис. 11.5. Внешняя сила $P$ первоначально вызывает небольшое смещение атомов вертикальных рядов 1, 2, 3 (рис. 11.5, *а*). С увеличением силы $P$ это смещение возрастает и ряд атомов 1 (выше плоскости скольжения $AA$) проскакивает нейтральное положение между 1′ и 2′. При этом ряд 2 превращается в лишнюю плоскость и образует дислокацию (рис. 11.5, *б*),



знакомую нам по рис. 5.4. В результате образования дислокации решетка искажается по обе стороны плоскости скольжения. Поэтому далее уже при небольшой силе $P$ вертикальные ряды атомов над плоскостью скольжения будут смещаться — дислокация подобно эстафете будет последовательно передаваться рядам 3, 4 и далее.

В какой-то момент будет иметь место положение, представленное на рис. 11.5, *в*. В итоге же дислокация выйдет на поверхность и исчезнет, как показано на рис. 11.5, *г*. Таким образом, пластический сдвиг в реальном металле происходит не путем одновременного сдвига всей атомной плоскости, что потребовало бы затраты гораздо большей энергии, а путем перемещения дислокаций вдоль плоскости скольжения.

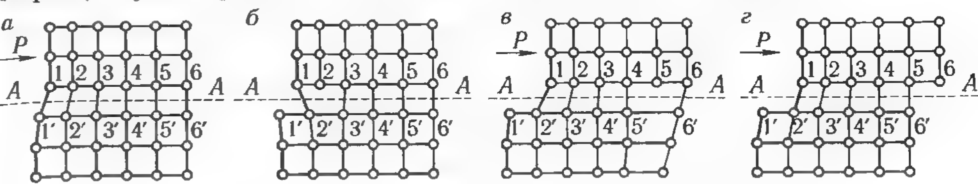



**Рис. 11.5. Дислокационная схема пластического сдвига.**

Обычно все виды дефектов кристаллической решетки уменьшают прочность металла. Под *прочностью* понимают свойство материала в определенных условиях воспринимать приложенные нагрузки не разрушаясь. Металлические кристаллы, лишенные дислокаций, обладают весьма высокой прочностью. Такими кристаллами являются выращиваемые в особых условиях нитевидные кристаллы или «усы». Их прочность во много раз превышает прочность обычных образцов соответствующего металла и близка к теоретической величине, вычисленной для кристаллической решетки металла, не имеющей дефектов структуры. Так, почти идеальные кристаллы меди, называемые медными усами, при 900 °C выдерживают нагрузку в 50 раз большую, чем обычная медь.

С другой стороны, появление в металле очень большого числа различно ориентированных дислокаций также приводит к повышению прочности, так как при этом кристаллическая структура металла сильно искажается и перемещение дислокаций затрудняется. В этом состоит объяснение явления *наклепа* — упрочнения металла под действием пластической деформации. При нагревании сильно деформированного металла искажения его структуры, вызванные сдвигами, постепенно снимаются — металл возвращается в структурно более устойчивое состояние; его пластичность возрастает, а твердость и прочность снижаются.

*Твердость* — сопротивление проникновению в данный металл другого твердого тела. При сочетании металлических поверхностей (трущиеся пары, зубчатые колеса) необходимо учитывать относительную твердость металлов, так как это определяет надежность и долговечность контакта. Так, например, в редукторах с червячной передачей материал червяка выбирается более твердым (сталь), чем материал червячного колеса (бронза). При эксплуатации этой пары нарезка зубчатого колеса постепенно прирабатывается по нарезке червяка. Это обеспечивает более высокое значение коэффициента полезного действия передачи, долговечность и бесшумность в работе. В табл. 11.4 приведены значения твердости некоторых металлов, вычисленные по Бринелю[2)].

Обычно твердость металлов $s$-элементов меньше твердости $p$-элементов, твердость последних меньше, чем твердость $d$-элементов.

*Таблица 11.4. Твердость некоторых металлов, определенная по методу Бринеля,* МПа

| Al | Cu | Fe | Ni | W |
|---|---|---|---|---|
| 196 | 344 | 490 | 600 | 3420 |

[2)] Твердость определяют с помощью стального шарика (по Бринелю) или алмазной пирамиды (по Роквеллу), проникающих в другой материал под нагрузкой.

В тех случаях, когда рабочие температуры эксплуатации металлических изделий превышают порог $0{,}3t_{пл}$, важна способность металла длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при повышенных температурах. Это свойство металла называется *жаропрочностью*. Жаропрочность является важным практическим свойством ряда металлов, сплавов и других соединений (см. ч. III.)

**11.3.2. *Химические свойства металлов.*** Характерным химическим свойством металлов является их восстановительная активность. Поэтому рассмотрим их отношение к типичным окислителям. Такими окислителями являются простые вещества — неметаллы, а так же вода, кислоты, другие сложные вещества.

**Отношение металлов к простым веществам неметаллов.** В табл. 11.5 приведены простые вещества — окислители и сведения об отношении к ним металлов.

*Таблица 11.5. Отношение металлов к простым веществам — окислителям*

| Окислитель | Реагируют | Реагируют и пассивируются | Не реагируют | Основной продукт |
|---|---|---|---|---|
| $F_2$ | почти все | Al, Fe, Ni, Cu, Zn — без нагревания | — | фторид |
| $Cl_2$ | почти все | Fe — в отсутствие влаги | — | хлорид |
| $O_2$ | многие | Al, Ti, Pb; Be, Mg — без нагревания | Au, Pt | оксид |
| S | многие, но при нагревании | — | большинство (при н.у. и охлаждении) | сульфид |
| $H_2$ | щелочные и щелочноземельные металлы | — | большинство, но многие растворяют водород | гидрид |
| $N_2$ | Li, щелочноземельные металлы | — | почти все | нитрид |

Со фтором реагируют все металлы без исключения, только аллюминий, железо, никель, медь и цинк в отсутствие влаги, в первый момент образуют плотные пленки фторидов, защищающие металлы от дальнейшего окисления. По той же самой причине и в тех же условиях железо пассивируется в реакции с хлором. Ряд металлов при окислении кислородом образуют плотные защитные пленки оксидов. В соответствии с тем, что при переходе от фтора к азоту (табл. 11.5.) окислительная активность простых веществ уменьшается, все большее число металлов не подвергается окислению. В итоге, с азотом реагирует только литий и щелочноземельные металлы.

Реакции окисления металлов относятся к топохимическим реакциям (см. разд. 14.3.3).

При окислении металлов большое значение играет процесс диффузии реагентов. В начальный момент реакции на поверхности металла образуется слой его окисленной формы. Если дефектов в кристаллической решетке оксида металла мало, то реакция протекает очень медленно (например, алюминий, покрытый плотной и малодефектной пленкой $Al_2O_3$). Если же в кристаллической решетке оксида преобладает тот или иной тип дефекта (например, вакансии по металлу — катионные вакансии, вакансии по кислороду — анионные вакансии и др.), то характер поведения образца металла при окислении будет отличаться. Если преимущественным типом дефектов является наличие катионных вакансий, то для дальнейшего осуществления процесса окисления должна происходить диффузия ионов металла из металлической кристаллической решетки к поверхности окисленной фазы (рис. 11.6, *а*). При этом молекулярный кислород



адсорбируется на поверхности оксидной фазы, захватывает электроны и превращается в восстановленную форму $O^{2-}$. Ушедшие с оксидной фазы электроны компенсируются электронами, поступающими на эту фазу из металла. При этом в металлической кристаллической решетке облегчается подвижность катиона металла, который по катионным вакансиям оксидной фазы продвигается к ее поверхности и, захватывая анион кислорода, превращается в оксид. В результате слой оксида металла увеличивается в размерах в том направлении, откуда поступает кислород. Говорят, что кислород как бы «всасывает» металл через оксидный слой, выводя все новые и новые его порции на поверхность. Если в этом случае окислять металлическую проволочку, то в конечном итоге она превратится в оксидную трубочку.

Если же основным типом дефектов являются анионные вакансии, то ионы кислорода движутся к поверхности раздела оксидной и металлической фаз по этим вакансиям. Окисление происходит на границе раздела фаз, а оксидная пленка «растет в сторону металла» и расслаивается из-за увеличения количества атомов элементов в единице объема (рис. 11.6, *б*).

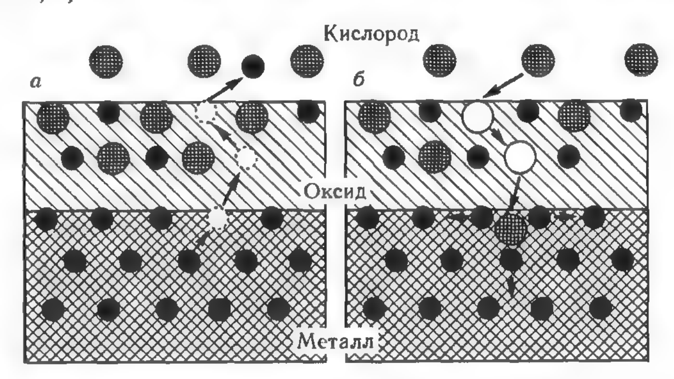



**Рис. 11.6. Диффузионный механизм окисления металла:** *а* — при наличии катионных вакансий; *б* — при наличии анионных вакансий в кристаллической решетке оксида.

Способность металла сопротивляться воздействию окислителей (обычно кислородсодержащих газов: кислорода, воздуха и др.) при высоких температурах называется *жаростойкостью*. Понятие жаростойкости широко используется при изучении свойств различных металлов и др. материалов (см. ч. 3).

**Отношение металлов к воде и водным растворам окислителей.** В водных растворах восстановительная активность металла характеризуется значением его стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

Если из всего ряда стандартных электродных потенциалов выделить только те электродные процессы, которые отвечают общему уравнению

$$M^{z+} + ze^- = M,$$

то получим ряд напряжений металлов. В этот ряд всегда помещают, кроме металлов, также водород, что позволяет видеть, какие металлы способны вытеснять водород из водных растворов кислот. Ряд напряжений для важнейших металлов приведен в табл. 11.6. Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его способность к окислительно-восстановительным взаимодействиям в водных растворах при стандартных условиях. Ионы металлов являются окислителями, а металлы в виде простых веществ — восстановителями. При этом, чем дальше расположен металл в ряду напряжений, тем более сильным окислителем в водном растворе являются его ионы, и

наоборот, чем ближе металл к началу ряда, тем более сильные восстановительные свойства проявляет простое вещество — металл.

*Таблица 11.6. Ряд напряжений металлов*

| Окислитель | Уравнение электродного процесса | $\varphi^\circ_{M\vert M^{n+}}$, В | Восстановитель | Условная классификация восстановителей |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | $Li^+ + e^- = Li$ | –3,045 | Li | А — активный |
| $Rb^+$ | $Rb^+ + e^- = Rb$ | –2,925 | Rb | А |
| $K^+$ | $K^+ + e^- = K$ | –2,925 | K | А |
| $Cs^+$ | $Cs^+ + e^- = Cs$ | –2,923 | Cs | А |
| $Ca^{2+}$ | $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ | –2,866 | Ca | А |
| $Na^+$ | $Na^+ + e^- = Na$ | –2,714 | Na | А |
| $Mg^{2+}$ | $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | –2,363 | Mg | А |
| $Al^{3+}$ | $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | –1,662 | Al | А |
| $Ti^{2+}$ | $Ti^{2+} + 2e^- = Ti$ | –1,628 | Ti | СА — средней активности |
| $Mn^{2+}$ | $Mn^{2+} + 2e^- = Mn$ | –1,180 | Mn | СА |
| $Cr^{2+}$ | $Cr^{2+} + 2e^- = Cr$ | –0,913 | Cr | СА |
| $H_2O$ | $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ | –0,826 | $H_2$, pH = 14 | СА |
| $Zn^{2+}$ | $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | –0,763 | Zn | СА |
| $Cr^{3+}$ | $Cr^{3+} + 3e^- = Cr$ | –0,744 | Cr | СА |
| $Fe^{2+}$ | $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | –0,440 | Fe | СА |
| $H_2O$ | $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ | –0,413 | $H_2$, pH = 7 | СА |
| $Cd^{2+}$ | $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ | –0,403 | Cd | СА |
| $Co^{2+}$ | $Co^{2+} + 2e^- = Co$ | –0,227 | Co | СА |
| $Ni^{2+}$ | $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | –0,250 | Ni | СА |
| $Sn^{2+}$ | $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ | –0,136 | Sn | СА |
| $Pb^{2+}$ | $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ | –0,126 | Pb | СА |
| $Fe^{3+}$ | $Fe^{3+} + 3e^- = Fe$ | –0,036 | Fe | СА |
| $H^+$ | $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0 | $H_2$, pH = 0 | СА |
| $Bi^{3+}$ | $Bi^{3+} + 3e^- = Bi$ | 0.215 | Bi | МА — малой активности |
| $Cu^{2+}$ | $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | 0,337 | Cu | МА |
| $Cu^+$ | $Cu^+ + e^- = Cu$ | 0,521 | Cu | МА |
| $Hg_2^{2+}$ | $Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg$ | 0,788 | $Hg_2$ | МА |
| $Ag^+$ | $Ag^+ + e^- = Ag$ | 0,799 | Ag | МА |
| $Hg^{2+}$ | $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ | 0,854 | Hg | МА |
| $Pt^{2+}$ | $Pt^{2+} + 2e^- = Pt$ | 1,2 | Pt | МА |
| $Au^{3+}$ | $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | 1,498 | Au | МА |
| $Au^+$ | $Au^+ + e^- = Au$ | 1,691 | Au | МА |

В данном ряду напряжений также приведены значения электродных потенциалов водородного электрода в кислой (pH = 0), нейтральной (pH = 7) и щелочной (pH = 14) средах.

Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Направление реакции определяется при этом их взаимным положением в ряду напряжений.



Рассматривая конкретные случаи таких реакций, следует помнить, что активные металлы вытесняют водород не только из воды, но и из любого водного раствора. Поэтому взаимное вытеснение металлов из растворов их солей практически происходит лишь в случае металлов, расположенных в ряду после магния.

Вытеснение металлов из их соединений другими металлами впервые подробно изучал Н. Н. Бекетов.

Взаимное положение некоторых металлов в ряду напряжений и в периодической системе на первый взгляд не соответствует друг другу. Например, согласно положению в периодической системе химическая активность калия должна быть больше, чем натрия, а натрия — больше, чем лития. В ряду же напряжений наиболее активным оказывается литий, а калий занимает среднее положение между литием и натрием. Цинк и медь по их положению в периодической системе должны иметь приблизительно равную химическую активность, но в ряду напряжений цинк расположен значительно раньше меди. Причина такого рода несоответствий состоит в следующем.

При сравнении металлов, занимающих то или иное положение в периодической системе, за меру их химической активности — восстановительной способности — принимается величина энергии ионизации свободных атомов. Действительно, при переходе, например, сверху вниз по главной подгруппе I группы периодической системы энергия ионизации атомов уменьшается, что связано с увеличением их радиусов (т. е. с большим удалением внешних электронов от ядра) и с возрастающим экранированием положительного заряда ядра промежуточными электронными оболочками. Поэтому атомы калия проявляют бо́льшую химическую активность — обладают более сильными восстановительными свойствами, чем атомы натрия, а атомы натрия — бо́льшую активность, чем атомы лития.

При сравнении же металлов в ряду напряжений за меру химической активности принимается работа превращения металла, находящегося в твердом состоянии, в гидратированные ионы в водном растворе. Эту работу можно представить как сумму трех слагаемых: энергии атомизации — превращения кристалла металла в изолированные атомы, энергии ионизации свободных атомов металла и энергии гидратации образующихся ионов. Энергия атомизации характеризует прочность кристаллической решетки данного металла. Энергия ионизации атомов — отрыва от них валентных электронов — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Энергия, выделяющаяся при гидратации, зависит от электронной структуры иона, его заряда и радиуса. Ионы лития и калия, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи маленьких ионов лития, будет более сильным, чем поле около больших ионов калия. Отсюда ясно, что ионы лития будут гидратироваться с выделением большей энергии, чем ионы калия.

Таким образом, в ходе рассматриваемого превращения затрачивается энергия на атомизацию и ионизацию и выделяется энергия при гидратации. Чем меньше будет суммарная затрата энергии, тем легче будет осуществляться весь процесс и тем ближе к началу ряда напряжений будет располагаться данный металл. Но из трех слагаемых общего баланса энергии только одно — энергия ионизации — непосредственно определяется положением металла в периодической системе. Следовательно, нет оснований ожидать, что взаимное положение тех или иных металлов в ряду напряжений всегда будет соответствовать их положению в периодической системе. Так, для лития суммарная затрата энергии оказывается меньшей, чем для калия, и литий стоит в ряду напряжений раньше калия.

Для меди и цинка затрата энергии на ионизацию свободных атомов и выигрыш ее при гидратации ионов близки. Но металлическая медь образует более прочную кристаллическую решетку, чем цинк, что видно из сопоставления температур плавления этих металлов: цинк плавится при 419,5 °С, а медь — только при 1083 °С. Поэтому энергия, затрачиваемая на атомизацию этих металлов, существенно различна, вследствие чего суммарные энергетические затраты на весь процесс в случае меди гораздо больше, чем в случае цинка, что и объясняет взаимное положение этих металлов в ряду напряжений.

При переходе от воды к неводным растворителям взаимное положение металлов в ряду напряжений может изменяться. Причина этого лежит в том, что энергия сольватации ионов различных металлов по-разному изменяется при переходе от одного растворителя к другому.

В частности, ион меди весьма энергично сольватируется в некоторых органических растворителях; в присутствии избытка и некоторых неорганических ионов. Это приводит к тому, что в таких растворителях медь располагается в ряду напряжений до водорода и вытесняет его из растворов кислот. В других условиях: щелочная среда, наличие других ионов и молекул, более прочно связывающих окисленную форму металла в виде комплексного соединения (см. ниже), осадка и т. п. будут иметь место другие соотношения восстановительных активностей металлов. Здесь мы рассматриваем ряд напряжений только для водных растворов солей в нейтральной или кислой средах как самых распространенных и практически важных систем.

Таким образом, в отличие от периодической системы элементов, ряд напряжений металлов не является отражением общей закономерности, на основе которой можно давать разностороннюю характеристику химических свойств металлов. Ряд напряжений характеризует лишь окислительно-восстановительную способность электрохимической системы «металл — ион металла» в строго определенных условиях: приведенные в нем величины относятся к водному раствору, температуре 25 °С и единичной концентрации (активности) ионов металла.

Исходя из этого, все металлы удобно разделить на три условные группы:

| МЕТАЛЛЫ | | |
|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные |
| Li — Al | Al — $H_2$ | $H_2$ — Au |

Здесь к активным металлам относятся металлы, имеющие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов от наиболее отрицательного значения до потенциала алюминия. Это, в основном, все $s$-элементы и элементы, атомы которых имеют электронную конфигурацию Э ... $(n-1)d^1ns^2$. К металлам средней активности относят металлы, располагающиеся по значениям стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом. В основном, это остальные металлы, атомы которых не испытывают ни лантаноидного сжатия, ни релятивистской стабилизации внешних $s$-электронов. Наконец, малоактивные металлы имеют положительные значения стандартного электродного потенциала. Их элементы располагаются либо в шестом периоде (значит, испытывают лантаноидное сжатие и релятивистскую стабилизацию), либо относятся к элементам, где релятивистские эффекты не скомпенсированы другими электронными эффектами (Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au).

*Взаимодействие с водой.* Окислителем в воде формально является ион водорода. Поэтому принципиально окисляться водой могут те металлы, стандартные электродные потенциалы которых ниже потенциала ионов водорода в воде. Последний зависит от pH среды:

$$\varphi = -0{,}059 \cdot \text{pH}.$$



В нейтральной среде (pH = 7) $\varphi = -0{,}41$ В.

| $H_2O$ (окислитель $H^+$) | | |
|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные |
| *реагируют* | *реагируют, пассивируются:* Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Cd, Pb | *не реагируют* |

Типичная реакция окисления металла водой сопровождается образованием гидроксида и выделением водорода:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Металлы начала ряда, имеющие потенциал, значительно более отрицательный, чем −0,41 В, вытесняют водород из воды. Магний вытесняет водород только из горячей воды. Металлы, расположенные между магнием и свинцом, обычно не вытесняют водород из воды. На поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, обладающие защитным действием.

*Взаимодействие металлов с хлороводородной (соляной) кислотой.* Окислителем в соляной кислоте, так же как и в воде, является ион водорода. Стандартный электродный потенциал водородного электрода приравнен к нулю. Поэтому принципиально все активные металлы и металлы средней активности должны реагировать с кислотой. Так оно и есть, однако проявляется пассивация свинца:

| HCl (окислитель $H^+$) | | |
|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные |
| *реагируют* | *реагируют, реагирует и пассивируется* Pb | *не реагируют* |

Пассивация свинца возникает из-за того, что образующийся в начале реакции хлорид свинца (II) трудно растворим в воде и, оставаясь на поверхности металла, защищает его от доступа новых порций кислоты:

$$Pb + 2HCl = PbCl_2\downarrow + H_2\uparrow.$$

В результате реакция останавливается. Железо окисляется до двухвалентного состояния. При этом на поверхности некоторых металлов также образуются защитные пленки, тормозящие реакцию.

Медь может быть растворена в очень концентрированной соляной кислоте, не смотря на то, что относится к малоактивным металлам (см. разд. 27.1).

Взаимодействие серной кислоты с металлами протекает различно в зависимости от ее концентрации.

*Взаимодействие с разбавленной серной кислотой.* Взаимодействие металлов с разбавленной серной кислотой осуществляется так же, как и с соляной кислотой:

| $H_2SO_{4\,(разб)}$ (окислитель $H^+$) | | |
|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные |
| *реагируют* | *реагируют, реагирует и пассивируется* Pb | *не реагируют* |

Разбавленная серная кислота окисляет своим ионом водорода. Поэтому она взаимодействует только с теми металлами, электродные потенциалы которых ниже, чем у водорода, например,

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Свинец не растворяется в серной кислоте при ее концентрации ниже 80%, так как образующаяся при взаимодействии свинца с серной кислотой соль $PbSO_4$ нерастворима и создает на поверхности металла защитную пленку.

*Взаимодействие с концентрированной серной кислотой.* В концентрированной серной кислоте в роли окислителя формально выступает сера в степени окисления +6, входящая в состав сульфат-иона $SO_4^{2-}$. Поэтому концентрированной кислотой окисляются все металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше, чем электродный потенциал окислителя. Максимальное значение электродного потенциала в электродных процессах с участием сульфат-иона в качестве окислителя равно 0,36 В. Поэтому с концентрированной серной кислотой реагируют и некоторые малоактивные металлы:

| $H_2SO_{4\,(конц)}$ (окислитель $S^{+6}$) | | | |
|---|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные | |
| *реагируют* | *реагируют, реагируют и пассивируются:* Al, Fe | *реагируют:* Cu, Hg | *не реагируют:* Ag, Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt |
| Кислота восстанавливается, в основном, до следующих продуктов: | | | |
| $H_2S$ | S | $SO_2$ | — |

Для металлов средней активности (Al, Fe) имеет место пассивация из-за образования плотных пленок оксидов. Олово окисляется до четырехвалентного состояния с образованием сульфата олова (IV):

$$Sn + 4\,H_2SO_{4\,(конц)} = Sn(SO_4)_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O\,.$$

Свинец окисляется до двухвалентного состояния с образованием растворимого гидросульфата свинца. В горячей концентрированной серной кислоте растворяется ртуть с образованием сульфатов ртути (I) и ртути (II). В кипящей концентрированной серной кислоте растворяется и серебро.

Во всех случаях приближенно справедливо правило, что чем активнее металл, тем глубже степень восстановления серной кислоты. С активными металлами кислота восстанавливается, главным образом, до сероводорода, хотя присутствуют и другие продукты. Например, при взаимодействии с цинком могут протекать реакции:

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O\,;$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O\,;$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O\,.$$

*Взаимодействие с разбавленной азотной кислотой.* В азотной кислоте в качестве окислителя формально выступает азот в степени окисления +5. Максимальное значение электродного потенциала для нитрат-иона разбавленной кислоты как окислителя равно 0,96 В. Большее значение потенциала отражает то, что азотная кислота — более сильный окислитель, чем серная. Действительно, она окисляет даже серебро. Восстанавливается кислота тем глубже, чем активнее металл и чем более разбавлена кислота:

| $HNO_{3\,(разб)}$ (окислитель $N^{+5}$) | | | |
|---|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные | |
| *реагируют* | *реагируют, пассивируется* Ti | *реагируют:* Cu, Hg, Ag | *не реагируют:* Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt |
| Кислота восстанавливается, в основном, до следующих продуктов: | | | |
| $NH_4NO_3$ | $N_2$, $N_2O$ | NO | — |

В большинстве случаев образуются соли азотной кислоты — нитраты. Причем в очень разбавленной азотной кислоте железо окисляется до двухвалентного



состояния, хотя обычно получается нитрат железа (III). Олово окисляется до нитрата олова (II).

*Взаимодействие с концентрированной азотной кислотой.* Концентрированная азотная кислота, в отличие от разбавленной, обычно восстанавливается до диоксида азота:

| $HNO_{3\,(конц)}$ (окислитель $N^{+5}$) | | | |
|---|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные | |
| *реагируют* | *реагируют, реагируют и пассивируются* Al, Ti, Cr, Fe | *реагируют:* Cu, Hg, Ag | *не реагируют:* Au, Ru, Os, Rh, Ir, Pt |
| Кислота восстанавливается, в основном, до $NO_2$ | | | |

При использовании кислоты в недостатке и без перемешивания реакционной среды активные металлы восстанавливают ее до азота, а металлы средней активности — до монооксида азота.

Если элемент металла может иметь устойчивые высокие степени окисления, то в числе продуктов бывают не нитраты, а оксиды или даже кислоты, например,

$$Sn + 4\,HNO_{3\,(конц)} = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O.$$

*Взаимодействие с «царской водкой».* Окислительная способность азотной кислоты усиливается добавлением к ней фтороводородной или хлороводородной кислоты. В последнем случае образующаяся смесь называется царской водкой [3]. Эти смеси растворяют самые малоактивные металлы, чему способствует образование промежуточных реакционноспособных частиц и в качестве продуктов — комплексных соединений. При действии царской водки растворяются золото и платина, хотя Ru, Os, Rh и Ir не растворяются:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O.$$

*Взаимодействие с растворами щелочей.* Щелочами металлы окисляться не могут, так как щелочные металлы являются одними из наиболее сильных восстановителей. Поэтому их ионы — одни из наиболее слабых окислителей и в водных растворах практических свойств окислителя не проявляют. Однако в присутствии щелочей окисляющее действие воды может проявиться в большей мере, чем в их отсутствие. При окислении металлов водой образуются гидроксиды и водород. Если оксид и гидроксид относятся к амфотерным соединениям, то они будут растворяться в щелочном растворе. В результате пассивные в чистой воде металлы могут энергично взаимодействовать с растворами щелочей:

| $H_2O$ (окислитель $H^+$) + щелочь (например, NaOH) | | |
|---|---|---|
| Активные | Средней активности | Малоактивные |
| *реагирует только* Be | *реагируют:* Al, Zn, Sn, Pb | *не реагируют* |

Процесс растворения может быть представлен в виде двух стадий: окисления металла водой и растворения гидроксида:

$$Zn + 2HOH = Zn(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow\,;$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4].$$

Общее уравнение реакции записывается так:

$$Zn + 2HOH + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

[3] Ранее кислоты называли водками. Подробнее о действии «царской водки» на металлы см. разд. 17.1.7.

**11.3.3.** ***Получение металлов.*** Огромное большинство металлов находится в природе в виде соединений с другими элементами. Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии, и тогда они называются *самородными*. Золото и платина встречаются почти исключительно в самородном виде, а серебро и медь — отчасти; иногда попадаются также самородные ртуть и некоторые другие металлы.

Добывание золота и платины производится или посредством механического отделения их от той породы, в которой они заключены, например промывкой водой, или путем извлечения их из породы различными реагентами с последующим выделением из раствора. Все же остальные металлы добываются химической переработкой их природных соединений.

Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, носят название *руд*. Главнейшие руды содержат оксиды, сульфиды и карбонаты металлов. Получение металлов из руд составляет задачу *металлургии* — одной из наиболее древних отраслей промышленности.

Во многих рудах количество пустой породы столь велико, что непосредственная выплавка металла из таких руд экономически невыгодна. Такие руды предварительно *обогащают* — отделяют от них часть пустой породы. В остающемся *концентрате* содержание рудного минерала повышается. Существуют различные способы обогащения руд. Чаще других применяются флотационный, гравитационный и магнитный способы.

*Флотационный* метод основан на различной смачиваемости поверхности минералов водой. Тонко измельченную руду обрабатывают водой, к которой добавлено небольшое количество флотационного реагента, усиливающего различие в смачиваемости частиц рудного минерала и пустой породы. Через образующуюся смесь энергично продувают воздух; при этом его пузырьки прилипают к зернам тех минералов, которые хуже смачиваются. Эти минералы выносятся вместе с пузырьками воздуха на поверхность и таким образом отделяются от пустой породы.

*Гравитационное* обогащение основано на различии плотности и вследствие этого скорости падения зерен минералов в жидкости.

*Магнитный* способ основан на разделении минералов по их магнитным свойствам.

Металлургические процессы, протекающие при высоких температурах, называются *пирометаллургическими*. Пирометаллургическим путем получают, например, чугун и сталь.

Важнейший способ получения металлов из руд основан на восстановлении их оксидов углем или CO. Если, например, смешать красную медную руду $Cu_2O$ с углем и накалить, то уголь, восстанавливая медь, превращается в оксид углерода (II), а медь выделяется в расплавленном состоянии:

$$Cu_2O + C = Cu + CO\uparrow .$$

Выплавка чугуна производится восстановлением железных руд оксидом углерода.

При переработке сульфидных руд сперва переводят сульфиды в оксиды путем обжига в специальных печах, а затем уже восстанавливают полученные оксиды углем. Например:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$
$$ZnO + C = Zn + CO\uparrow .$$

Обычно руды представляют собой совокупность минералов. Минералы, содержащие извлекаемый металл, называются *рудными минералами*, все остальные — *пустой породой*. Последняя чаще всего состоит из песка, глины, известняка, которые трудно плавятся. Чтобы облегчить выплавку металла, к руде примешивают специальные вещества — *флюсы*. Флюсы образуют с веществами пустой породы легкоплавкие соединения — *шлаки*, которые обычно собираются на поверхности расплавленного металла и удаляются. Если пустая порода состоит из известняка, то в качестве флюса применяется песок. Для руд, содержащих большие количества песка, флюсом служит известняк. В обоих случаях в качестве шлака образуется силикат кальция, поскольку песок состоит в основном из диоксида кремния.



Не все металлы можно получить восстановлением их оксидов углем или CO. Подсчитаем, например, изменение стандартной энергии Гиббса реакции восстановления хрома:

$$Cr_2O_3 + CO = 2Cr + CO_2 .$$

Воспользовавшись табл. 6.1, находим, что оно положительно (+801,7 кДж). Это показывает, что при 25 °C и стандартных концентрациях реагирующих веществ реакция не протекает в интересующем нас направлении. Положительное и большое по абсолютной величине значение $\Delta G^\circ$ указывает на то, что реакция не протекает в направлении восстановления металла не только при стандартных условиях, но и при температурах и концентрациях, заметно отличающихся от стандартных.

Для металлов, не восстанавливаемых ни углем, ни оксидом углерода (II), применяются более сильные восстановители: водород, магний, алюминий, кремний. Восстановление металла из его оксида с помощью другого металла называется *металлотермией*. Если, в частности, в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название *алюминотермии*. Такие металлы, как хром, марганец, получают главным образом алюминотермией, а также восстановлением кремнием. Если мы подсчитаем $\Delta G^\circ$ реакции

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3 ,$$

то получим отрицательную величину (−523 кДж). Это говорит о том, что восстановление хрома алюминием может протекать самопроизвольно.

Кроме пирометаллургических методов, при добывании металлов применяются *гидрометаллургические методы*. Они представляют собою извлечение металлов из руд в виде их соединений водными растворами различных реагентов с последующим выделением металла из раствора. Гидрометаллургическим путем получают, например, золото (см. разд. 27.3).

Наконец, металлы, оксиды которых наиболее прочны (алюминий, магний и другие), получают электролизом.

**11.3.4.** ***Получение металлов высокой чистоты.*** В связи с развитием новых отраслей техники потребовались металлы, обладающие очень высокой чистотой. Например, для надежной работы ядерного реактора необходимо, чтобы в расщепляющихся материалах такие «опасные» примеси, как бор, кадмий и другие, содержались в количествах, не превышающих миллионных долей процента. Чистый цирконий — один из лучших конструкционных материалов для атомных реакторов — становится совершенно непригодным для этой цели, если в нем содержится даже незначительная примесь гафния. В используемом в качестве полупроводника германии допускается содержание не более одного атома фосфора, мышьяка или сурьмы на десять миллионов атомов металла. В жаропрочных сплавах, широко применяемых, например, в ракетостроении, совершенно недопустима даже ничтожная примесь свинца или серы.

Для очистки веществ используются разные методы. Рассмотрим наиболее важные из них.

*Перегонка в вакууме.* Этот метод основан на различии летучестей очищаемого металла и имеющихся в нем примесей. Исходный металл загружается в специальный сосуд, соединенный с вакуум-насосом, после чего нижняя часть сосуда нагревается. В ходе перегонки на холодных частях сосуда осаждаются либо примеси[4] (если они более летучи, чем основной металл), либо очищенный металл (если примеси менее летучи). Процесс ведется при непрерывной откачке воздуха, так как присутствие даже небольших количеств кислорода приводило бы к окислению поверхности расплавленного металла и тем самым к торможению процесса испарения.

*Зонная плавка* заключается в медленном протягивании бруска очищаемого металла через кольцевую печь. Тот участок (зона) бруска, который находится в данный момент в печи, плавится. По мере продвижения бруска жидкая зона перемещается от начала бруска к его концу.

Зонной плавке подвергают металл, прошедший предварительную очистку. Содержание примесей в нем уже невелико, так что основной металл и примеси образуют гомогенный твердый раствор. При движении бруска через кольцевую печь происходит плавление металла у передней границы зоны и кристаллизация его у задней границы. При этом состав образующихся кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом, отличается от состава расплава (см. разд. 12.2). Примеси одних металлов концентрируются в расплавленной зоне и перемещаются вместе с ней к концу бруска; примеси других металлов концентрируются в образующихся кристаллах, остаются за движущейся зоной и при неоднократном повторении процесса перемещаются к началу бруска. В результате средняя часть бруска получается наиболее чистой; ее вырезают и используют.

Зонную плавку применяют для очистки не только металлов, но и других веществ.

*Термическое разложение летучих соединений металла. Карбонильный процесс.* Этот метод применяется для получения высокочистых никеля и железа. Подлежащий очистке никель нагревают в атмосфере оксида углерода (II), находящегося под давлением около 20 МПа. При этом никель взаимодействует с CO, образуя летучий тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$ (температура кипения которого $t_{кип} = 42\,°C$); содержащиеся в исходном металле примеси в такого рода реакцию не вступают. Образовавшийся $Ni(CO)_4$ отгоняют, а затем нагревают до более высокой температуры. В результате карбонил разрушается с выделением высокочистого металла.

При очистке железа аналогичным образом осуществляется процесс синтеза и последующего разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ ($t_{кип} = 105\,°C$).

*Йодидный способ* дает возможность получать титан, цирконий и некоторые другие металлы значительной чистоты. Рассмотрим этот процесс на примере титана.

$$Ti_{(к.\ с\ примесями)} + 2I_{2\,(г)} \xrightarrow{100-200\,°C} TiI_{4\,(г)} \xrightarrow{1300-1500\,°C} Ti_{(к.\ чистый)} + 2I_{2\,(г)}.$$

**Схема 11.1.**

Исходный металл в виде порошка нагревается до 100—200 °C с небольшим количеством йода в герметическом аппарате. В аппарате натянуты титановые нити, нагреваемые электрическим током до 1300—1500 °C. Титан (но не примеси) образует с йодом летучий йодид $TiI_4$, который разлагается на раскаленных нитях. Выделяющийся чистый титан осаждается на них, а йод

4) Точнее говоря, в этом случае осаждается основной металл, сильно обогащенный примесями.



образует с исходным металлом новые порции йодида; процесс идет непрерывно до переноса всего металла на титановые нити.

## 11.4. Неметаллы

К неметаллам относятся 22 элемента, простые вещества которых при н.у. имеют следующий состав и агрегатное состояние:

| Период | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | $H_{2(г)}$ | $He_{(г)}$ |
| 2 | | | $B_{(к)}$ | $C_{(к)}$ | $N_{2(г)}$ | $O_{2(г)}$, $O_{3(г)}$ | $F_{2(г)}$ | $Ne_{(г)}$ |
| 3 | | | | $Si_{(к)}$ | $P_{(к)}$ | $S_{(к)}$ | $Cl_{2(г)}$ | $Ar_{(г)}$ |
| 4 | | | | | $As_{(к)}$ | $Se_{(к)}$ | $Br_{2(ж)}$ | $Kr_{(г)}$ |
| 5 | | | | | | $Te_{(к)}$ | $I_{2(к)}$ | $Xe_{(г)}$ |
| 6 | | | | | | | $At_{(к)}$ | $Rn_{(г)}$ |

(Группа элементов периодической системы: I–VIII)

При нормальных условиях водород, азот, кислород, фтор, хлор и благородные газы находятся в газообразном состоянии, бром — в жидком, а остальные — в твердом состоянии. Из газообразных только кислород имеет аллотропные модификации: кислород $O_2$ и озон $O_3$. В твердом же состоянии неметаллов это явление распространено широко. Например, бор имеет $\alpha$-, $\beta$-ромбоэдрические и тетрагональную модификации; аллотропные формы углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерены; кремний, фосфор, сера и другие неметаллы широко представлены своими аллотропными модификациями, порой резко отличающимися по своим физическим свойствам. Из всего сказанного следует, что физические свойства неметаллов являются в значительной мере их индивидуальными свойствами, поэтому они рассматриваются в разделах по свойствам отдельных групп элементов.

Химические свойства неметаллов нередко сильно отличаются друг от друга, однако в их проявлениях есть и много общего. Большинство неметаллов, за исключением фтора и благородных газов, проявляют как отрицательные, так и положительные степени окисления. Поэтому они могут в химических реакциях быть и окислителями, и восстановителями, за исключением фтора (только окислитель) и благородных газов (Kr, Xe, Rn — только восстановители, остальные — инертны). Сверху вниз по подгруппе устойчивость положительных степеней окисления увеличивается, что можно объяснить увеличением радиусов атомов, увеличением значения главного квантового числа внешних электронов атомов,

*Таблица 11.7. Характерные степени окисления неметаллов*

| Группы периодической системы | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| III | IV | V | VI | VII | VIII |
| | | | | (H) (−1, 0, +1) | He 0 |
| B −3, 0, +3 | C −4, −2, 0, +2, +4 | N −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 | O −2, −1, 0, +2 | F −1, 0 | Ne 0 |
| | Si −4, −2, 0, +2, +4 | P −3, 0, +1, +3, +5 | S −2, −1, 0, +2, +4, +6 | Cl −1, 0, +1, +3, +5, +7 | Ar 0 |
| | | As −3, 0, +1, +3, +5 | Se −2, 0, +4, +6 | Br −1, 0, +1, +5, +7 | Kr +2, +4 |
| | | | Te 0, +4, +6 | I −1, 0, +1, +5, +7 | Xe +2, +4, +6, +8 |
| | | | | | Rn +2, +4, +6 |

а следовательно, уменьшением энергии ионизации. По тем же причинам, из-за уменьшения сродства к электрону, устойчивость отрицательной степени окисления в данном направлении уменьшается. Характерные степени окисления неметаллов представлены в табл. 11.7.

В связи с тем, что устойчивость отрицательной степени окисления сверху вниз уменьшается, можно ожидать уменьшения окислительной активности неметаллов в этом направлении. Действительно, в большинстве случаев так оно и есть: в каждой подгруппе простое вещество более легкого элемента является более сильным окислителем, чем простое вещество элемента с большей молекулярной массой.

Если неметалл выступает в качестве окислителя в газофазной или гетерогенной реакции: газ-твердое, твердое-твердое, то количественной мерой его окислительной активности является энергия, необходимая для перевода элемента из менее активной формы (простого вещества) в атомарное состояние — энтальпия атомизации, $\Delta H_a$. Обычно эта стадия химической реакции окисления является лимитирующей. В табл. 11.5 наиболее типичные окислители — неметаллы расположены в экспериментально составленный ряд убывания их окислительной активности: $F_2 > Cl_2 > O_2 > S > H_2 > N_2$. В данном ряду, в целом, повышается энергия атомизации простых веществ. В табл. 11.8 эти окислители охарактеризованы значениями энергии сродства к электрону и энергии атомизации.

*Таблица 11.8. Меры окислительной активности неметаллов в газовой фазе и в гетерогенных реакциях без участия водных растворов*

| Окислитель | $F_{2\,(г)}$ | $Cl_{2\,(г)}$ | $O_{2\,(г)}$ | $S_{(к)}$ | $H_{2\,(к)}$ | $N_{2\,(к)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_e$, кДж/моль | 332 | 347 | 141 | 200 | 72 | −20 |
| $\Delta H_a$, кДж/моль | 159 | 243 | 494 | 520 | 435 | 945 |

Из данной таблицы видно, что энергия атомизации водорода меньше, чем энергия атомизации серы и даже кислорода. Но водород является более слабым окислителем, чем кислород и сера, так как его сродство к электрону ($E_e$) меньше значений этой величины атомов кислорода и серы.

По значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов электродных процессов с участием неметаллов в водных растворах (кислая среда) все неметаллы условно можно разделить на три группы:

| НЕМЕТАЛЛЫ | | |
|---|---|---|
| Активные окислители | Окислители средней активности | Малоактивные окислители |
| $F_2 > O_3 > Cl_2 > O_2 > Br_2$ | $I_2 > C > Si > P$ | $N_2 > S > As > Te > H_2$ |

Видно, что приведенный порядок уменьшения окислительной активности неметаллов близок к только что рассмотренному ряду активности неметаллов без участия водных растворов.

Металлы проявляют почти всегда только восстановительные свойства. Неметаллы же ведут себя в окислительно-восстановительных реакциях двойственным образом. Они бывают не только окислителями, но и восстановителями (за исключением фтора), причем иногда весьма активными. Так, например, электродный потенциал кремния в кислой среде, содержащей ионы фтора $F^-$, по своему значению близок к значению электродного потенциала марганца:

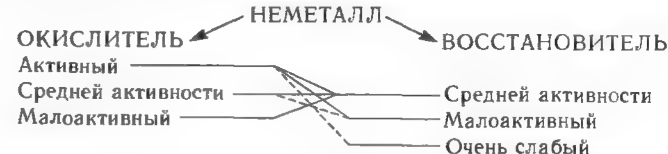
$$\varphi^\circ_{Si+6F^-|[SiF_6]^{2-}} = -1{,}2\ В; \qquad \varphi_{Mn|Mn^{2+}} = -1{,}18\ В.$$

Аналогично, электродные потенциалы фосфора и серы близки к потенциалам железа и меди, соответственно. Поэтому неметаллы, так же как и металлы, могут быть условно разделены на группы и по своей восстановительной активности:

| НЕМЕТАЛЛЫ | | |
|---|---|---|
| Восстановители средней активности | Малоактивные восстановители | Очень слабые восстановители |
| $B > Si > P > H_2$ | $As > S > Se$ | $I_2 > Br_2 > Cl_2 > O_2 > N_2$ |



Активных восстановителей среди неметаллов нет. Деление неметаллов на группы по их окислительной и восстановительной активности помогает классифицировать их реакции между собой. Как правило протекают реакции между активными окислителями и восстановителями средней и малой активности. Малоактивные окислители, в основном, реагируют только с восстановителями средней активности. Возможные комбинации между окислительной и восстановительной активностью неметаллов в их окислительно-восстановительных реакциях представлены схемой:




где сплошными линиями показаны проявляющиеся в реакциях комбинации, а штриховой линией — редко встречающаяся комбинация.

В качестве примера рассмотрим отношение неметаллов к кислороду. По своей окислительной активности молекулярный кислород является сильным окислителем. Он легко (особенно при нагревании) реагирует со всеми восстановителями средней активности с образованием их оксидов в высших степенях окисления: $B_2O_3$, $SiO_2$, $P_4O_{10}$, $H_2O$. Менее активно, но реагирует с малоактивными восстановителями, обычно образуя оксиды не в высших степенях окисления: $As_2O_3$, $SO_2$, $SeO_2$ и только при нагревании: $As_2O_5$ и $SO_3$. Очень слабые восстановители (галогены и азот) с кислородом не реагируют.

Другой пример — сера. Сера является малоактивным окислителем. Она реагирует только с неметаллами — наиболее сильными восстановителями — восстановителями средней активности. С остальными простыми веществами — неметаллами — она не реагирует.

Конечно следует иметь в виду, что при условиях, сильно отличающихся от нормальных, приведенная классификация реакций между неметаллами окажется несостоятельной, так как она построена исходя из ряда электродных потенциалов неметаллов и их гетерогенных реакций, протекающих при не слишком высоких температурах.

Поскольку для большинства неметаллов возможны и положительные, и отрицательные степени окисления, то для некоторых из них осуществляются реакции самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования). Диспропорционирование неметаллов протекает в водных средах и характерно для неметаллов промежуточной окислительной и восстановительной активности. Так, диспропорционируют фосфор, сера, селен, хлор, например:

$$3Se + 6KOH = 2K_2Se + K_2SeO_3 + H_2O.$$

При этом устойчивость положительной степени окисления неметалла должна быть близка к устойчивости отрицательной степени окисления.

Неметаллы, представляющие собой нерастворимые в воде твердые вещества с прочной кристаллической решеткой (углерод, кремний) или плохо растворимые в воде газы ($O_2$, $H_2$), в реакциях диспропорционирования не участвуют.

Глава 12

# БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Свойства более сложного по составу элементов, чем простое вещество, *бинарного* соединения сильно зависят от природы образующих его *двух* элементов. Важнейшим фактором является расположение этих элементов в периодической системе: относится ли каждый из них к металлам, неметаллам или находится на границе между металлами и неметаллами. При этом важное значение имеет степень различия элементов по электроотрицательности, размерам и другим факторам, влияющим на природу возникающей между ними химической связи.

## 12.1. Классификация бинарных соединений

По виду химической связи все бинарные соединения делятся на *ионные* (солеобразные), *ковалентные*, *металлоподобные* и *смешанные*. В первых трех классах бинарных соединений реализуется преимущественно ионный, ковалентный или металлический тип связи, соответственно. В последнем случае преимущественный характер связи выделить трудно, здесь в ощутимой мере проявляются характерные признаки нескольких видов химической связи. Условно влияние положения элементов бинарного соединения, относительно границы между металлами и неметаллами на вид химической связи показано на рис. 12.1.

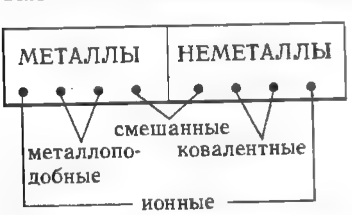



**Рис. 12.1. Положение элемента среди металлов и неметаллов и вид химической связи в бинарном соединении.**

Между элементами — неметаллами образуются химические связи ковалентного характера слабой полярности или высоко полярные. Слабо полярные связи имеют место для элементов близких по значению электроотрицательности, например, в молекулах $BrCl$, $NO$, $CS_2$, $NH_3$, $SiH_4$. В соответствии с природой ковалентной химической связи в этих соединениях координационные числа элементов обычно не превышают 4-х, а вещества — летучие, либо образуют молекулярные кристаллические решетки. Увеличение полярности связи в бинарном соединении и переход от элементов второго периода к более тяжелым элементам приводят к тому, что координационные числа элементов увеличиваются, а кристаллическая решетка приобретает атомный характер. Последнее становится возможным, когда оба элемента имеют валентности 2 или более и в образование химической связи вовлекаются орбитали других электронных подоболочек атомов. Так, $CO_2$, $SiF_4$ и $CCl_4$ — мономеры, представляющие собой при н.у. газы и жидкость. Однако $SiO_2$, $SiC$ — полимерные твердые вещества. Бинарные соединения с ковалентной химической связью могут не растворяться в воде или разлагаться ею. Например, ковалентные $CCl_4$, $BN$, $SiC$, $CH_4$, $SiO_2$ в воде не растворяются. Ковалентные бинарные соединения $SiCl_4$, $SO_3$, $H_2S$, $P_4O_6$ и др. подвергаются в водных растворах гидролизу или





диссоциируют, например:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl;$$
$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^- .$$

Ковалентные бинарные соединения встречаются почти среди всех классов бинарных соединений: галогенидов, оксидов, халькогенидов, пниктогенидов и карбидов. Только среди силицидов нет ковалентных соединений. Это связано с тем, что кремний находится на границе между металлами и неметаллами и, таким образом, все силициды образованы с участием металлов.

Если один из элементов — типичный металл, а другой — неметалл, то при достаточной разности в значениях электроотрицательности элементов можно говорить о наличии приближенно ионной связи. Обычно все характерные черты ионной связи проявляются на таких бинарных соединениях: они имеют прочную ионную кристаллическую решетку, диэлектрики, хорошо растворяются в воде: диссоциируют на ионы и присоединяют ее с образованием щелочей. К ним относятся галогениды и оксиды щелочных и щелочноземельных элементов: $KF$, $NaCl$, $CaF_2$, $BaO$ и др.

Смешанный вид химической связи встречается в бинарных соединениях элементов, из которых один — металл, а другой — неметалл и электроотрицательности элементов отличаются недостаточно для того, чтобы связь считать ионной. Здесь имеется группа соединений, включающая: отдельные халькогениды (например, $Al_2S_3$), пниктогениды ($Ca_3N_2$), карбиды ($Be_2C$), силициды ($Ca_2Si$). Природа химической связи в этих соединениях — ковалентная сильно полярная или, как говорят, смешанная между ионной и ковалентной. Поэтому данные соединения проявляют свойства как ковалентных, так и ионных соединений, но не в полной мере. Большинство из них — солеобразны, как и ионные соединения. Однако в водных растворах они разлагаются, как многие ковалентные бинарные соединения, например:

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3 .$$

Если оба элемента бинарного соединения — металлы, то образующаяся между ними металлическая связь определяет типичные металлические свойства этого соединения. Вещество в этом случае является металлоподобным, а сами соединения называются *интерметаллическими*. В воде интерметаллиды не растворяются. Имеют более высокие, чем у исходных металлов температуру плавления и твердость. Примеры интерметаллидов: $CuZn$, $AgZn$, $AgMg$, $Cu_3Al$, $Cu_3Si$.

Помимо бинарных соединений на основе металлов металлоподобные свойства проявляют и некоторые другие бинарные соединения, образованные металлом и неметаллом. В таких соединениях между атомами металла в кристаллической решетке реализуется делокализованная ковалентная (металлическая) связь, а атом неметалла участвует в образовании, в основном, локализованных ковалентных связей. Такие металлоподобные соединения встречаются среди халькогенидов, пниктогенидов, карбидов, силицидов и боридов, например, $TiS_2$, $VN$, $WC$, $FeSi$, $TiB_2$.

**Галогениды.** Во всех бинарных соединениях галоген имеет степень окисления $-1$. В зависимости от природы химической связи существует всего лишь два типа галогенидов: ионные и ковалентные. Ионные галогениды имеют в своем составе металл в степени окисления не более $+2$. При растворении в воде ионные галогениды, как правило, диссоциируют на ионы:

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- .$$

Некоторые из них трудно растворимы в воде, например, $AgCl$, $PbCl_2$.

Ковалентные галогениды образованы либо только неметаллами, либо металл в их составе имеет степень окисления больше, чем 2. Ковалентные галогениды часто необратимо гидролизуются:

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl\,.$$

Высшие галогениды углерода, азота и серы в воде мало растворимы и ею не разлагаются: $CCl_4$, $NF_3$, $SF_6$.

Галогениды некоторых металлов растворяются в воде, но не подвергаются гидролизу и не диссоциируют: $CdI_2$, $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ и др.

**Оксиды.** Во всех оксидах кислород имеет степень окисления −2. По преимущественному виду химической связи выделяют, главным образом, ионные и ковалентные оксиды. Ионные соединения типичны для оксидов металлов, а ковалентные — для оксидов неметаллов. Классификацию оксидов по химическим свойствам см. в разд. 1.4.

**Халькогениды.** Сера, селен и теллур менее электроотрицательны, чем кислород. Кроме этого, теллур находится на границе между металлами и неметаллами. Поэтому среди халькогенидов выделяют ионные, ковалентные и металлоподобные соединения. Степень окисления элемента неметалла в халькогенидах −2.

**Пниктогениды.** К пниктогенидам относятся нитриды, фосфиды, арсениды и стибиды — соединения со степенью окисления элемента V главной подгруппы −3. В силу более высокой электроотрицательности и наименьшего радиуса атома азота среди пниктогенидов нитриды по своему составу и свойствам отличаются от производных фосфора, мышьяка и сурьмы, которые имеют и меньшее практическое значение.

Нитриды *s*-элементов имеют преимущественно ионный характер химической связи (например, в соединении $Na_3N$), а нитриды *p*-элементов характеризуются ковалентной связью. Поэтому нитриды этих элементов по составу подчиняются правилу формальной валентности: все валентности атомов одного элемента должны быть задействованы всеми валентностями атомов другого элемента. Нитриды щелочных и щелочноземельных элементов солеобразны и разлагаются водой (см. выше уравнение реакции для $Ca_3N_2$).

Нитриды *d*-элементов имеют типичный состав MeN (ScN, TiN, VN, CrN и др.) и представляют собой металлоподобные соединения с преимущественно металлической связью. Все они твердые непрозрачные вещества, тугоплавки, химически мало активны. Нитриды железа $Fe_4N$, $Fe_3N$ образуются при азотировании стали и придают ей твердость, устойчивость к износу и коррозионную стойкость. Нитриды NbN и TaN не растворяются даже в царской водке и имеют температуру плавления около 3000 °C.

Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут образуют стехиометрические соединения, отвечающие формальной валентности, только с *s*-элементами и *d*-элементами подгруппы цинка.

**Карбиды.** Соединения металлов с углеродом по характеру химических связей делятся на три группы: солеобразные, ковалентные и металлоподобные.

В солеобразных карбидах существует преимущественно ионная связь. Поскольку углерод по электроотрицательности находится примерно в середине полного ряда элементов, то солеобразные карбиды образуются лишь при соединении углерода с металлами — активными восстановителями. Данные карбиды делятся, в свою очередь, на карбиды, не содержащие углерод-углеродных химических связей (так называемые производные метана) и содержащие их (ацетилениды, карбиды с тройной углерод-углеродной связью в ионе $C_2^{2-}$). Первые из них ($Be_2C$, $Al_4C_3$) можно представить как продукты замещения атомов водорода в метане $CH_4$ на металл. При взаимодействии с водой они разлагаются с выделением метана:



$$Be_2C + 4H_2O = 2\,Be(OH)_2 + CH_4\,.$$

Вторая группа солеобразных карбидов может быть представлена как продукты замещения всех атомов водорода на атомы металла в молекуле ацетилена $C_2H_2$: $Na_2C_2$, $CaC_2$, $Cu_2C_2$, $Al_2C_6$, $ZnC_2$ и др. Карбиды этой группы разлагаются водой с выделением ацетилена:

$$CaC_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\,.$$

Ковалентные карбиды немногочисленны: карбид кремния SiC и карбид бора $B_4C$, отличающиеся высокой твердостью и тугоплавкостью.

Металлоподобные карбиды представляют собой кристаллические решетки *d*-элементов с внедренными в них атомами углерода. Эти карбиды, в свою очередь, делятся на две группы. Первая включает карбиды тугоплавких элементов. Этим карбидам (TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, $Mo_2C$, $Cr_3C$, $W_2C$ и др.) свойственны высокая электропроводность, твердость, хрупкость, жаропрочность.

Вторую группу металлоподобных карбидов составляют карбиды типа карбида железа $Fe_3C$. Помимо самого карбида железа $Fe_3C$ — цементита в эту группу входят карбиды $Mn_3C$, $Co_3C$, $Ni_3C$. Данные карбиды менее тверды и менее жаропрочны, чем карбиды первой группы.

Карбид железа $Fe_3C$ является основой чугунов. При длительной выдержке цементит разлагается:

$$Fe_3C \longrightarrow Fe + C$$

— особенно при повышенной температуре. В результате этого процесса чугун приобретает более высокую пластичность, становится менее хрупким и не раскалывается при ударах.

**Силициды** могут быть образованы только с металлами. С неметаллами кремний силицидов не образует (см. выше). Силициды могут быть разбиты на две группы: солеобразные и металлоподобные. Солеобразные силициды (например, NaSi, KSi, RbSi, CsSi, $KSi_6$, $Li_2Si$, $Ca_2Si$, CaSi, $CaSi_2$ и др.) имеют одновременно ионную и ковалентную составляющие химической связи (ионно-ковалентные соединения). Они образуются щелочными, щелочноземельными элементами и элементами подгрупп меди и цинка. Между атомами металла и кремния образуется преимущественно ионная связь, а между атомами кремния — ковалентная. Многие из солеобразных силицидов обладают полупроводниковыми свойствами. Они крайне чувствительны к действию влаги:

$$Li_2Si + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2 + SiH_4 + Si_2H_6;$$
$$KSi + H_2O + O_2 \longrightarrow H_2SiO_3 + KOH\,.$$

Металлоподобные силициды образуются *d*-элементами и кремнием. К металлоподобным силицидам относятся: TiSi, $TiSi_2$, ZrSi, $ZrSi_2$, $HfSi_2$, $V_3Si$, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$ и др. Эти силициды имеют температуры плавления в 1,1—1,4 раза ниже, чем температуры плавления исходных металлов. В этом заключается существенное отличие силицидов от нитридов, карбидов и боридов металлов, у которых температуры плавления выше, чем у исходных металлов. Твердость силицидов также невелика. Некоторые из них являются полупроводниками ($CrSi_2$, $FeSi_2$ и др.). В воде металлоподобные силициды не растворяются.

Введение кремния в стали и чугун сопровождается образованием силицидов железа (ферросилиций FeSi). Чугун с содержанием 15—17% кремния кислотоупорен. Ферросилиций добавляют в сталь при ее выплавке, чтобы удалить содержащийся кислород:

$$FeSi + O_2 \longrightarrow Fe + SiO_2 .$$

Образующийся диоксид кремния отделяется в виде шлака.

**Бориды.** Так как бор находится на границе, разделяющей металлы и неметаллы, то он может образовывать только металлоподобные бориды. Поэтому составы боридов не подчиняются правилу формальной валентности элементов: $LiB_6$, $CaB_6$, $MgB_2$, $AlB_2$ и др.

Бориды *s*-элементов разлагаются водой с образованием щелочей и боранов — производных бора и водорода:

$$Na_3B + H_2O \longrightarrow NaOH + B_2H_6 + \ldots \quad \text{другие бораны.}$$

Бориды *d*-элементов с водой не реагируют и в ней не растворяются.

Бориды применяются для создания высокоогнеупорных деталей ($TiB_2$, $VB_2$, $CrB_2$, $NbB_2$, $HfB_2$, $TaB_2$). Для создания жаропрочных сплавов используют CrB и WB, которые выдерживают температуру 2300 °C.

**Соединения водорода.** По значению своей электроотрицательности водород близок к фосфору (см. табл. 4.2). Поэтому следовало бы ожидать образования гидридов (соединений со степенью окисления водорода −1) многих металлов, кремния и бора. На самом деле известны солеобразные гидриды для щелочных и щелочноземельных элементов (твердые LiH, $CaH_2$ и др.), ковалентные (газообразные $SiH_4$, $B_2H_6$) и металлоподобные. В последнем случае еще не ясно, являются ли они индивидуальными соединениями *d*- и *f*-элементов с водородом, или это твердые растворы.

*Солеобразные* гидриды LiH и $CaH_2$ представляют собой кристаллические вещества с ионными решетками, по внешнему виду и физическим свойствам похожие на соответствующие соли галогенов. Однако по химическим свойствам эти соединения сильно отличаются от галогенидов. Солеобразные гидриды — малоустойчивые вещества, являющиеся сильнейшими восстановителями.

Элементы III, IV и V побочных подгрупп образуют переходные гидриды металлоподобного характера. Считается, что переходные гидриды — твердые растворы водорода в металлах: например, один объем палладия поглощает до 700 объемов водорода.

Бериллий, магний, алюминий и некоторые другие элементы третьей группы, первой и второй побочных подгрупп образуют *полимерные* гидриды $(BeH_2)_x$, $(AlH_3)_y$, ... Образование полимеров осуществляется за счет химических связей с участием «мостикового» (например, Be—H—Be) атома водорода. Эти гидриды разлагаются на простые вещества при небольшом нагревании.

Водород образует с другими *p*-элементами ковалентные соединения, формально не относящиеся к гидридам: $CH_4$, $NH_3$, $PH_3$, $H_2O$, $H_2S$, HCl и др. По физическим свойствам они при условиях, близких к нормальным, являются газами или легко испаряющимися жидкостями, поэтому иногда называются *летучими* гидридами. В этих соединениях степень окисления водорода +1, а характер химической связи меняется от малополярной ковалентной до полярной ковалентной.

Бинарные соединения водорода по-разному относятся к воде, что определяется характером химической связи водорода и другого элемента. Все солеобразные гидриды энергично разлагаются водой (табл. 12.1).

Также разлагаются водой силаны и бораны, но гораздо медленнее, чем солеобразные гидриды. Это хорошо согласуется с уменьшением доли ионности



связи при сохранении знака эффективного заряда на атоме водорода. Заметим, что этот знак противоположен знаку эффективного заряда на атоме водорода в молекуле воды. Это способствует образованию в процессе гидролиза молекулярного водорода.

Водородные соединения углерода и других элементов (табл. 12.1) не растворяются в воде и не разлагаются ею, что может быть связано с низкой полярностью химических связей и появлением в ряде молекул на атоме водорода также положительного избыточного заряда.

*Таблица 12.1. Отношение бинарных соединений водорода к воде*

| Группа соединений | Пример | Ионность связи Э—Н, % | Эффективный заряд на атоме Н (±) | Отношение к воде |
|---|---|---|---|---|
| Солеобразные гидриды | LiH | 25 | – | Быстро реагируют $LiH + H_2O = LiOH + H_2$ |
| Ковалентные гидриды | $SiH_4$ | 2 | – | Медленно реагируют $SiH_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4H_2$ |
| Водородные соединения C, Ge, Sn, P, As, Sb | $CH_4$ | 3 | + | Не реагируют |
| Водородные соединения азота | $NH_3$ | 12 | + | Слабые основания $NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrows \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$ |
| Водородные соединения элементов подгруппы серы | $H_2S$ | 3 | + | Кислоты слабые или средней силы $H_2S + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HS^-$ |
| Водородные соединния галогенов | HCl | 15 | + | Кислоты сильные или средней силы $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ |

Аммиак в водных растворах выступает в качестве основания потому, что, в силу ощутимой полярности химических связей, имеет достаточно высокое значение отрицательного эффективного заряда атома азота. Это способствует тому, что азот становится более сильным акцептором положительно поляризованного атома водорода ближайшей молекулы воды, чем сама вода.

В водородных соединениях элементов подгруппы серы полярность химической связи Э—Н невысока и проявления основных свойств элемента не наблюдается. Однако, в силу ослабления химической связи Э—Н и возможности ее поляризации в высокополярном растворителе, каким является вода, эти соединения проявляют кислотные свойства.

При переходе к галогеноводородам полярность связи Э—Н увеличивается, что приводит к более сильной диссоциации электролита на ионы.

## 12.2. Сплавы. Диаграммы состояния металлических систем

В жидком состоянии большинство металлов растворяются друг в друге и образуют однородный жидкий сплав. При кристаллизации из расплавленного состояния различные металлы ведут себя по-разному. Основными случаями являются при этом следующие три.

1. В твердом состоянии сплавляемые металлы не растворяются и химически не взаимодействуют друг с другом. При этих условиях сплав представляет собой

механическую смесь и состоит из кристаллитов одного и другого компонентов[1)], отчетливо выявляемых на микрошлифе (рис. 12.2).

2. Сплавляемые металлы взаимодействуют друг с другом, образуя химическое соединение.



Рис. 12.2. Микроструктура сплавов двух металлов, образующих механическую смесь.

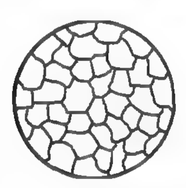


Рис. 12.3. Микроструктура сплавов двух металлов, образующих твердый раствор.

3. При кристаллизации из расплава растворимость металлов друг в друге сохраняется. Образуются однородные кристаллы. В этом случае твердая фаза носит название *твердого раствора* (рис. 12.3). При этом для одних металлов их взаимная растворимость в твердом состоянии неограниченна, другие же растворимы друг в друге лишь до определенных концентраций.

При изучении свойств сплавов очень большое значение имеют *диаграммы состояния*, характеризующие состояние сплавов различного состава при разных температурах. Такие диаграммы показывают термодинамически устойчивые состояния, т. е. состояния, отвечающие минимуму энергии Гиббса системы. Их называют также *фазовыми диаграммами*, так как они показывают, какие фазы могут сосуществовать при данных условиях.

Диаграммы состояния получают экспериментально. Обычно для этого строят *кривые охлаждения* и по остановкам и перегибам на них, вызванным тепловыми эффектами превращений, определяют температуры этих превращений. Для получения кривых охлаждения приготовляют из двух металлов изучаемой системы ряд смесей различного состава. Каждую из приготовленных смесей расплавляют. Получающиеся жидкие сплавы (*расплавы*) медленно охлаждают, отмечая через определенные промежутки времени температуру остывающего сплава. По данным наблюдений строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат — температуру (рис. 12.4).

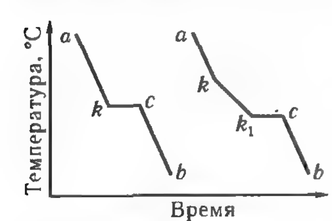



Рис. 12.4. Кривые охлаждения.

На рис. 12.4 слева показано, какой вид имеет кривая охлаждения чистого расплавленного металла. Сначала понижение температуры плавно идет по кривой $ak$. В точке $k$ происходит перелом кривой, начинается образование твердой фазы (кристаллизация), сопровождающееся выделением теплоты, вследствие чего температура некоторое время остается постоянной (кривая идет параллельно оси абсцисс). Когда вся масса расплавленного металла затвердеет, опять начинается плавное понижение температуры по кривой $cb$.

Иногда остановки в падении температуры наблюдаются и на кривой охлаждения твердого металла, указывая на связанные с выделением теплоты процессы, происходящие уже в твердом веществе, например переход из одной кристаллической формы в другую.

Несколько иной вид имеет кривая охлаждения сплава двух металлов. Такая кривая изображена на рис. 12.4 справа. Точка $k$, как и на первой кривой,

[1)] По-видимому, нет металлов, абсолютно нерастворимых друг в друге в твердом состоянии. Но в тех случаях, когда взаимная растворимость металлов не превышает сотых долей процента, принято считать, что они нерастворимы друг в друге.



отвечает началу затвердевания — началу выделения из сплава кристаллов одного из входящих в него металлов. При этом состав остающегося жидким сплава изменяется, и температура его затвердевания непрерывно понижается во время кристаллизации. Однако выделяющаяся при кристаллизации теплота все же замедляет ход охлаждения, вследствие чего в точке $k$ происходит перелом кривой. Выпадение кристаллов и плавное понижение температуры происходят до тех пор, пока не достигается температура, при которой сплав закристаллизовывается без изменения состава. Здесь падение температуры приостанавливается (точка $k_1$). Когда кристаллизация закончится, температура падает по кривой $cb$.

Имея достаточный набор сплавов, различающихся содержанием компонентов и определив в каждом сплаве температуры превращений, можно построить диаграмму состояния. На диаграммах состояния по вертикальной оси откладывают температуру, а по горизонтальной — состав сплава (содержание одного из компонентов). Для сплавов, состоящих из двух компонентов, обозначаемых буквами X и Y, состав характеризуется на отрезке прямой, принятом за 100%. Крайние точки соответствуют индивидуальным компонентам. Любая же точка отрезка, кроме крайних, характеризует состав двойного сплава. На рис. 12.5 числа указывают содержание компонента Y. Например, точка $K$ отвечает сплаву, состоящему из 20% Y и 80% X.




Рис. 12.5. Координаты для построения диаграммы состояния системы, состоящей из двух металлов.

Рассмотрим четыре простых случая — четыре типа диаграмм, соответствующие упомянутым выше типам сплавов: механической смеси, твердому раствору с неограниченной и с ограниченной растворимостью и химическому соединению.

**Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси индивидуальных компонентов.** В качестве примера диаграммы этого типа на рис. 12.6 приведена диаграмма состояния системы Pb—Sb.

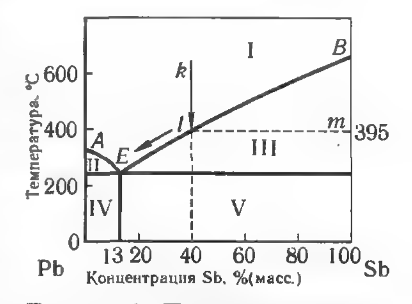



Рис. 12.6. Диаграмма состояния системы Pb—Sb.

Точки $A$ и $B$ на диаграмме — это температуры плавления компонентов системы: свинца (327 °C) и сурьмы (631 °C). В сплавах рассматриваемого типа добавка одного компонента к другому, согласно закону Рауля, понижает температуру начала его кристаллизации (затвердевания). Кривая $AE$ показывает температуру кристаллизации свинца из расплавов, богатых свинцом, а кривая $BE$ — температуру кристаллизации сурьмы из расплавов, богатых сурьмой. Видно, что по мере увеличения содержания второго компонента температуры кристаллизации как свинца, так и сурьмы понижаются. Точка $E$ принадлежит обеим кривым: из расплава, состав которого отвечает этой точке, кристаллизуются одновременно оба металла. Эта совместная кристаллизация происходит при самой низкой температуре. Отвечающий точке $E$ состав называется *эвтектическим* составом, а соответствующий сплав — *эвтектическим* сплавом или просто *эвтектикой* (от греческого «эвтектикос» — хорошо плавящийся). Для системы Pb—Sb эвтектика состоит из 13% Sb и 87% Pb; она плавится и кристаллизуется при 246 °C.

Рассмотрим подробнее процесс кристаллизации расплава. Пусть это будет расплав, содержащий 40% Sb и 60% Pb (точка $k$ на рис. 12.6). При охлаждении этого

расплава до 395 °C (точка $l$) из него начнут выпадать кристаллы. Это будут кристаллы избыточного по сравнению с эвтектикой компонента, в данном случае — сурьмы. Теперь сплав стал двухфазным. На диаграмме состояния ему отвечают две точки: точка $l$ (расплав) и точка $m$ (кристаллы сурьмы). Кристаллизация некоторого количества сурьмы изменит состав расплава; он станет беднее сурьмой и, следовательно, богаче свинцом. Точка на диаграмме, отвечающая расплаву, сместится немного влево. Поскольку охлаждение продолжается, эта точка вновь дойдет до кривой — из расплава снова выпадет какое-то количество кристаллов сурьмы. Таким образом, по мере охлаждения и кристаллизации точка, отвечающая расплаву, двигается вниз и влево по кривой кристаллизации сурьмы, а точка, отвечающая кристаллам сурьмы, — вниз по правой вертикальной оси. Когда расплав достигнет эвтектического состава, из него станут выпадать очень мелкие кристаллы обоих компонентов (эвтектика), пока не закристаллизуется все взятое количество вещества. Получившийся сплав будет представлять собой смесь эвтектики с кристаллами сурьмы.

Если исходить из расплава, содержащего небольшое количество сурьмы (меньше эвтектического), то весь процесс будет происходить аналогично рассмотренному, с той разницей, что вначале будут выпадать кристаллы не сурьмы, а свинца. Полученный сплав будет иметь структуру, представляющую собой смесь эвтектики с кристаллами свинца. Наконец, если исходить из расплава эвтектического состава, то весь сплав закристаллизуется при 246 °C и будет представлять собой эвтектику. На рис. 12.7 показана структура сплавов системы Pb—Sb.

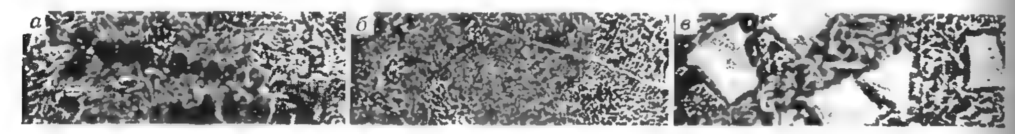



**Рис. 12.7. Структура сплавов свинца с сурьмой:** *а* — сплав, содержащий избыток свинца; *б* — эвтектический сплав; *в* — сплав, содержащий избыток сурьмы.

Если верхние кривые диаграммы на рис. 12.6 ($AE$ и $BE$) показывают температуру начала кристаллизации, то нижняя — горизонталь, проходящая через точку $E$, — показывает температуру окончания кристаллизация сплава. Как видно, для систем, имеющих диаграммы рассматриваемого типа, температура окончания кристаллизации не зависит от состава сплава.

При плавлении твердых сплавов горизонталь, проходящая через точку $E$, показывает температуру начала плавления. В рассматриваемом случае эта температура не зависит от состава сплава, потому что плавление начинается с эвтектики, входящей в состав всех сплавов системы (кроме индивидуальных компонентов). При этом температура сплава будет оставаться постоянной, пока вся имеющаяся в нем эвтектика не расплавится. Дальнейшее нагревание приведет к повышению температуры — начнут плавиться кристаллы чистого компонента, которые находились в исходном сплаве в смеси с эвтектикой. Состав расплава будет обогащаться этим компонентом, и точка, отвечающая расплаву, будет двигаться по соответствующей ветви верхней кривой. Когда плавление закончится, т. е. когда твердая фаза исчезнет, тогда состав расплава станет таким же, каким был состав исходного сплава. Таким образом, если исходить из твердого сплава, то горизонталь, проходящая через точку $E$, показывает температуру начала, а кривые $AE$ и $BE$ — окончания плавления.

Из сказанного ясно, что области I на диаграмме рис. 12.6 отвечает расплав, областям II и III соответствует сосуществование расплава с кристаллами избыточного компонента, областям IV и V отвечает смесь эвтектики с зернами свинца (область IV) или сурьмы (область V).



Как уже говорилось, по горизонтальной оси диаграмм состояния откладывается состав взятого сплава. Однако для областей, отвечающих равновесию двух фаз, по этой оси можно также устанавливать составы этих фаз. Пусть, например, сплав 5% Sb и 95% Pb нагрет до 270 °C. Такому сплаву отвечает точка $a$ на диаграмме состояния (рис. 12.8). Проведем через эту точку горизонталь до пересечения с ближайшими линиями диаграммы. Мы получим точки $b$ и $c$. Они показывают, что взятому сплаву при 270 °C отвечает равновесие кристаллов свинца (точка $b$) с расплавом, состав которого определяется абсциссой точки $c$ (приблизительно 10% Sb и 90% Pb).

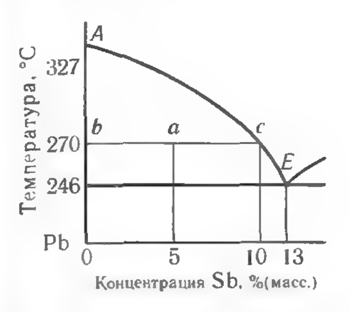



**Рис. 12.8. Часть диаграммы состояния системы Pb—Sb.**

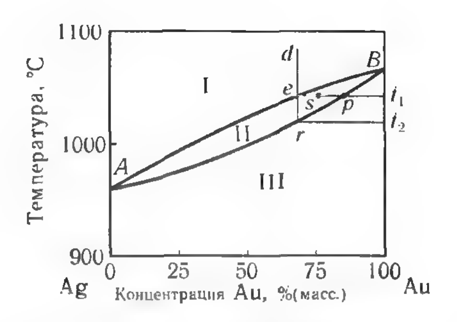



**Рис. 12.9. Диаграмма состояния системы Ag—Au.**

**Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.** На рис. 12.9 приведена диаграмма состояния системы Ag—Au, представляющая собой простейший пример диаграмм этого типа.

Как и в предыдущих случаях, точки $A$ и $B$ показывают температуры плавления компонентов. Вид кривых плавления (нижняя кривая) и затвердевания (верхняя кривая) обусловлен в этом случае тем, что кристаллы, выделяющиеся при охлаждении расплава, всегда содержат оба компонента (кроме, конечно, кристаллизации чистых серебра или золота).

Рассмотрим, как происходит кристаллизация расплавов в этом случае. Пусть исходный жидкий сплав соответствует точке $d$ на диаграмме (рис. 12.9). При охлаждении его до температуры $t_1$ (точка $e$) начинается кристаллизация. Кристаллы представляют собой твердый раствор, более богатый тугоплавким компонентом — золотом (точка $p$). Поэтому в ходе кристаллизации жидкая фаза обедняется тугоплавким компонентом, и точка диаграммы, отвечающая расплаву, смещается несколько влево. По мере охлаждения эта точка движется вниз, вновь доходит до кривой и процесс кристаллизации продолжается. Таким образом, охлаждение расплава сопровождается выпадением кристаллов твердого раствора, обогащенных тугоплавким компонентом — золотом, и обогащением расплава легкоплавким компонентом — серебром. Соответствующие точки на диаграмме при этом перемещаются: состав жидкой фазы изменяется по верхней линии, а состав твердого раствора — по нижней. При медленном проведении процесса кристаллизация заканчивается по достижении такой температуры $t_2$, при которой образующиеся кристаллы имеют состав исходного сплава (точка $r$).

Таким образом, области I на диаграмме состояния рассматриваемой системы (рис. 12.9) отвечает расплав, области II — сосуществование расплава и кристаллов твердого раствора, области III — твердый раствор. При равновесии точки обеих кривых на диаграмме связаны между собой: каждой температуре отвечает расплав определенного состава и кристаллы тоже определенного состава, но другого, чем состав расплава (например, точке $e$ отвечает точка $p$).

В ходе процесса кристаллизации температура системы понижается и равновесие между расплавом и кристаллами, образовавшимися ранее, т. е. при более высокой температуре, нарушается. Поэтому кристаллизация сопровождается диффузией, в результате чего при медленном проведении процесса зерна всего сплава получаются однородными и имеют одинаковый состав. При быстром охлаждении процессы диффузии не успевают происходить и сплав получается неоднородным.

Как и в предыдущем случае, по горизонтальной оси диаграммы можно устанавливать составы равновесных фаз, в данном случае — расплава и находящегося в равновесии с ним твердого раствора. Например, система, которой отвечает точка $s$, состоит из расплава, состав которого отвечает точке $e$, и кристаллов состава, соответствующего точке $p$.

**Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии.** В сплавах этого типа, образуемых компонентами X и Y, могут существовать жидкая фаза и два твердых раствора: раствор компонента X в Y и раствор компонента Y в X. В простейшем случае эти два твердых раствора образуют эвтектику; к такому типу принадлежит система Pb—Sn, диаграмма состояния которой приведена на рис. 12.10.

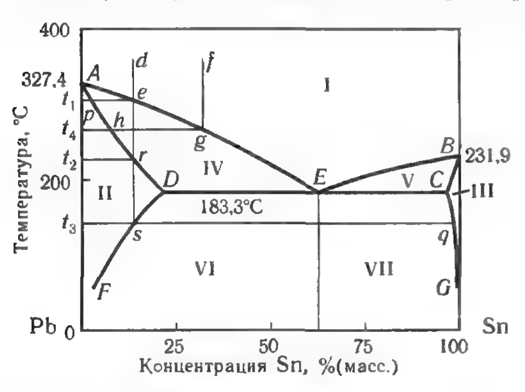



**Рис. 12.10. Диаграмма состояния системы Pb—Sn.**

Отметим прежде всего, что области I здесь отвечает расплав, области II — твердый раствор олова в свинце, области III — твердый раствор свинца в олове.

Для того чтобы понять, существованию каких фаз отвечают другие области на диаграмме и кривые на ней, рассмотрим, как протекает в системе данного типа кристаллизация расплавов.

Сначала будем исходить из жидкого сплава, богатого свинцом (точка $d$ на рис. 12.10). При охлаждении этого расплава до температуры $t_1$ (точка $e$) начнется выделение кристаллов твердого раствора олова в свинце. Состав этих кристаллов отвечает точке $p$; они богаче свинцом, чем исходный расплав, так что при кристаллизации расплав обедняется свинцом. Как и в предыдущих случаях, точки на диаграмме, отвечающие расплаву и образующимся кристаллам, перемещаются: состав жидкой фазы изменяется по линии $AE$, а состав кристаллов — по линии $AD$. По достижении температуры $t_2$ (точка $r$) образующиеся кристаллы имеют состав исходного сплава. Если процесс проводится достаточно медленно, то при температуре $t_2$ кристаллизация заканчивается, подобно тому, как это происходит в системах с неограниченной взаимной растворимостью (см. выше).

Кривая $ADF$ показывает растворимость олова в твердом свинце при различных температурах. Видно, что растворимость максимальна при 183,3 °С. Поэтому при охлаждении кристаллов до температуры $t_3$ (точка $s$) твердый раствор делается насыщенным. В нем начнет протекать превращение в твердом состоянии: кристаллы твердого раствора на основе свинца, состав которых отвечает точке $s$, будет превращаться в кристаллы твердого раствора на основе олова, состав которых соответствует точке $q$. При постоянной температуре кристаллы этих двух твердых растворов будут находиться в равновесии. Однако при дальнейшем охлаждении равновесие нарушится и превращение одних кристаллов в другие будет продолжаться. При этом кристаллы твердого раствора на основе свинца будут обедняться оловом — их состав будет изменяться по кривой $DF$; одновременно по кривой $CG$ будет изменяться состав кристаллов твердого раствора на основе олова.



Теперь рассмотрим охлаждение жидкого сплава, не столь богатого свинцом (точка $f$). По охлаждении до температуры $t_4$ (точка $g$) из расплава начнут выделяться кристаллы твердого раствора на основе свинца; их состав отвечает точке $h$. По мере выделения этих кристаллов расплав обогащается оловом: его состав изменяется по линии $AE$, а состав выделяющихся кристаллов — по линии $AD$. Когда точка, отвечающая расплаву, достигает точки $E$, — из расплава выделяются кристаллы обоих твердых растворов; при этом состав кристаллов твердого раствора на основе свинца отвечает точке $D$, а состав кристаллов твердого раствора на основе олова — точке $C$. Ясно, что точка $E$ представляет собой эвтектическую точку, а выделяющаяся смесь кристаллов — эвтектическую смесь.

В области температур ниже 183,3 °С растворимость свинца в олове и олова в свинце с понижением температуры уменьшается. Поэтому при дальнейшем охлаждении сплава образовавшиеся кристаллы изменяют свой состав. Состав кристаллов твердого раствора олова в свинце изменяется по кривой $DF$, а кристаллов твердого раствора свинца в олове — по кривой $CG$.

Аналогично протекает кристаллизация расплавов, богатых оловом. В этом случае кристаллизация начинается с выделения кристаллов твердого раствора на основе олова.

На основании сказанного можно заключить, что областям IV и V на диаграмме отвечает сосуществование жидкого расплава и кристаллов твердого раствора на основе свинца (область IV) или на основе олова (область V), а областям VI и VII — смеси кристаллов эвтектики с кристаллами твердого раствора на основе свинца (область VI) или твердого раствора на основе олова (область VII).

**Диаграмма состояния для сплавов, образующих химические соединения.** Металлы образуют друг с другом многочисленные интерметаллические соединения. Энтальпии образования подобных соединений обычно невелики; лишь в некоторых случаях (например, при взаимодействии алюминия с расплавленной медью) их образование сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Многие металлы образуют по несколько соединений друг с другом, например, AuZn, $Au_3Zn_5$, $AuZn_3$; $Na_4Sn$, NaSn, $NaSn_2$.

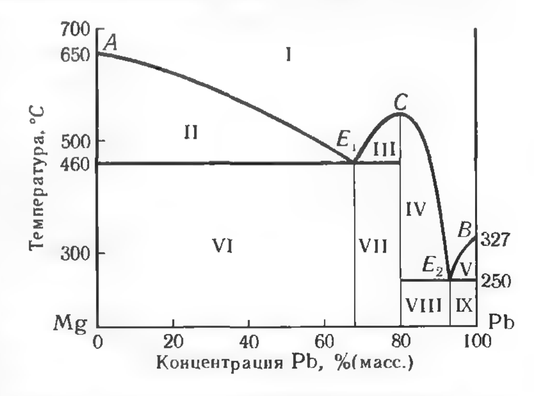



**Рис. 12.11. Диаграмма состояния системы Mg—Pb.**

На рис. 12.11 приведена диаграмма состояния системы Mg—Pb. Эта система служит простейшим примером систем, в которых образуются химические соединения: свинец образует с магнием только одно соединение $Mg_2Pb$, а в твердом состоянии эти металлы взаимно нерастворимы.

От рассмотренных ранее диаграмм эта диаграмма отличается наличием максимума на кривой начала кристаллизации. Этот максимум (точка $C$) отвечает температуре плавления соединения $Mg_2Pb$. Абсцисса точки максимума указывает состав соединения. На диаграмме имеются две эвтектики $E_1$ и $E_2$.

Эвтектика $E_1$ представляет собой смесь кристаллов Mg и $Mg_2Pb$, а эвтектика $E_2$ — кристаллов Pb и $Mg_2Pb$.

Таким образом, диаграмма системы с химическим соединением как бы составлена из двух диаграмм первого типа. Если компоненты системы образуют между собой два или более химических соединения, то диаграмма как бы составлена из трех, четырех и более отдельных диаграмм первого типа.

Кристаллизация сплавов в этом и в подобных случаях происходит аналогично кристаллизации сплавов, образующих диаграммы первого типа. Отличие состоит в том, что, кроме выделения кристаллов индивидуальных компонентов, происходит еще образование кристаллов соединения. По линии $AE_1$ из расплавов при охлаждении выделяется магний, по линии $E_2B$ — свинец и по линии $E_1CE_2$ – $Mg_2Pb$. Так, если охлаждать жидкий сплав, содержащий 40% Pb (60% Mg), то из него сначала будут выделяться кристаллы магния. Когда температура понизится до 460 °C, вся оставшаяся еще жидкой часть сплава начнет затвердевать при этой температуре, образуя эвтектическую смесь мельчайших кристалликов магния и химического соединения $Mg_2Pb$.

При охлаждении жидкого сплава, содержащего 75% Pb, сначала будут выделяться кристаллы $Mg_2Pb$. Это будет происходить до тех пор, пока температура не снизится до 460 °C — точки образования эвтектики. Аналогичные процессы с выделением эвтектики $E_2$ (при 250 °C) будут протекать при содержании в сплаве более 80% Pb.

Нетрудно понять, что области I на рис. 12.11 отвечает жидкий сплав, областям II—V — равновесия жидкого сплава и соответствующих кристаллов (в области II — кристаллы Mg, в областях III и IV — кристаллы $Mg_2Pb$, в области V — кристаллы Pb), а областям VI—IX — твердые сплавы [Mg + эвтектика $E_1$ (VI), $Mg_2Pb$ + эвтектика $E_1$ (VII), $Mg_2Pb$ + эвтектика $E_2$ (VIII), Pb + эвтектика $E_2$ (IX)].

Мы рассмотрели наиболее простые, но в то же время важнейшие типы диаграмм состояния. Для многих систем диаграммы состояния носят значительно более сложный характер. Так, ряд металлов и сплавов испытывают превращения в твердом состоянии, переходя из одной модификации в другую. На диаграмме состояния появляются при этом кривые, разграничивающие области устойчивости этих модификаций.

Существуют методы построения диаграмм состояния *тройных систем* — систем, состоящих из трех компонентов.

Для технически важных систем диаграммы состояния изучены и приводятся в специальной литературе. Они имеют широкое применение в различных областях науки и техники, служат научной основой при подборе сплавов, обладающих заданными свойствами, при изыскании методов термической обработки сплавов, при разработке и создании новых сплавов. Примером системы, имеющей очень большое практическое значение, может служить система Fe—C. Диаграмма состояния этой системы рассмотрена в разд. 32.1.1.

Кроме диаграмм состояния, большое значение имеют диаграммы состав — свойство. На этих диаграммах по оси абсцисс откладывают, как и на диаграммах состояния, состав системы, а по оси ординат — величины, характеризующие различные свойства системы, например, плотность, электрическую проводимость, коррозионную стойкость и др.

В верхней части рис. 12.12 схематически изображены диаграммы состояния четырех основных типов сплавов, а в нижней его части — отвечающие им типичные диаграммы — «состав — свойство». Видно, что при образовании механической смеси (рис. 12.12, *а*) свойства сплавов изменяются линейно и их значения находятся в интервале между значениями этих свойств для индивидуальных компонентов. При образовании



твердых растворов (рис. 12.12, *б* и *в*) наблюдается нелинейная зависимость. При этом некоторые свойства могут значительно отличаться от свойств металлов, составляющих сплав. Наконец, при образовании химического соединения на диаграммах «состав — свойство» появляется максимум или минимум, отвечающий соединению (рис. 12.12, *г*).

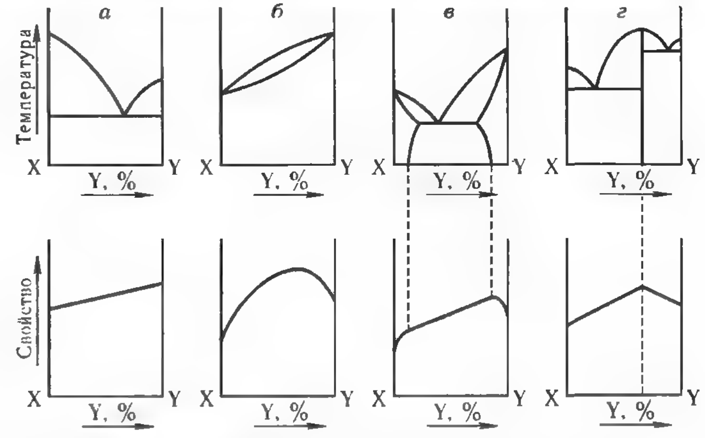



**Рис. 12.12. Типичные диаграммы состояния и вид соответствующих диаграмм «состав — свойство» (схема).**

Метод построения диаграмм «состав — свойство» был положен Н. С. Курнаковым в основу разработанного им метода исследования систем — *физико-химического анализа*. В настоящее время физико-химический анализ служит одним из основных способов изучения сплавов и вообще систем, состоящих из нескольких компонентов: солей, оксидов и других.

Глава 13

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат также многие элементоорганические соединения, связывающие воедино ранее разобщенные неорганическую химию и органическую химию. Многие комплексные соединения — витамин $B_{12}$, гемоглобин, хлорофилл и другие — играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для кристаллохимии, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры образуемых ими кристаллов, и породило новые представления о природе химической связи. К ценным результатам привело применение комплексных соединений и в аналитической химии.

Что же такое комплексные соединения? ***Комплексными соединениями*** будем называть усложненные группировки атомов, состоящие из типичных (ординарных) группировок атомов, которые в определенной степени сохраняют свою индивидуальность и в то же время достаточно сильно взаимодействуют между собой. При образовании комплексных соединений наблюдается взаимная координация взаимодействующих частиц, так называемое ***комплексообразование***. Образующиеся сложные по составу частицы называются ***комплексами***.

Например:

$$Fe(CN)_3 + 3KCN = K_3\,[Fe(CN)_6]\,,$$

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]\,(OH)_2.$$

## 13.1. Состав комплексных соединений

Основополагающие представления о свойствах и строении комплексных соединений ввел в 1893 г. А. Вернер. Согласно его координационной теории, в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем или центральным ионом. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами и образующих внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу. Число лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом. Например см. схему 13.1.

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$

$Cu^{2+}$ – комплексообразователь

$NH_3$ – лиганд

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – комплексный ион, комплекс

координационное число

внешняя сфера

внутренняя сфера

**Схема 13.1.**





Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность при растворении. Ее границы показывают квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отщепляются. Поэтому говорят, что во внутренней сфере ионы связаны неионогенно, а во внешней — ионогенно.

Еще один пример — координационная формула комплексной соли состава $PtCl_4 \cdot 2KCl$ такова: $K_2[PtCl_6]$. Здесь внутренняя сфера состоит из центрального атома платины в степени окисления +4 и хлорид-ионов, а ионы калия находятся во внешней сфере.

Не следует думать, что комплексные соединения всегда построены из ионов; в действительности эффективные заряды атомов и молекул, входящих в состав комплекса, обычно невелики. Более правильно поэтому пользоваться термином «центральный атом». Ионные представления о природе связи в комплексных соединениях носят в некоторой степени формальный характер, однако они удобны для классификации и определения зарядов комплексов и позволяют качественно предсказать некоторые их свойства.

Существует ряд методов установления координационных формул комплексных соединений.

*С помощью реакций двойного обмена.* Именно таким путем была доказана структура следующих комплексных соединений платины: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2KCl$.

Если подействовать на раствор первого соединения раствором $AgNO_3$, то весь содержащийся в нем хлор осаждается в виде хлорида серебра. Очевидно, что все четыре хлорид-иона находятся во внешней сфере и, следовательно, внутренняя сфера состоит только из молекул аммиака. Таким образом, координационная формула соединения будет $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. В соединении $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ нитрат серебра осаждает только половину хлора, т. е. во внешней сфере находятся только два хлорид-иона, а остальные два вместе с четырьмя молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы, так что координационная формула имеет вид $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Раствор соединения $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ не дает осадка с $AgNO_3$, это соединение изображается формулой $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Наконец, из раствора соединения $PtCl_4 \cdot 2KCl$ нитрат серебра тоже не осаждает AgCl, но путем обменных реакций можно установить, что в растворе имеются ионы калия. На этом основании строение его изображается формулой $K_2[PtCl_6]$.

*По молярной электрической проводимости разбавленных растворов*[1]. При сильном разбавлении молярная электрическая проводимость комплексного соединения определяется зарядом и числом образующихся ионов. Для соединений, содержащих комплексный ион и однозарядные катионы или анионы, имеет место следующее примерное соотношение:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Число ионов, на которые распадается молекула электролита | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\Lambda(B)$, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ | 100 | 250 | 400 | 500 |

Измерение электрической проводимости подтверждает приведенные ниже координационные формулы комплексов платины. Электрическая проводимость их изменяется, как показано на диаграмме (рис. 13.1).

Для первого соединения $\Lambda(B) \approx 500$, что указывает на образование при его диссоциации пяти ионов и соответствует координационной формуле $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

[1] Молярная электрическая проводимость раствора вещества B, $\Lambda(B)$, равна электрической проводимости объема раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между электродами, находящимися на расстоянии в 1 см друг от друга. Значения $\Lambda(B)$ выражаются в $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$.

По мере замещения во внутренней сфере молекул $NH_3$ на ионы $Cl^-$ электрическая проводимость падает и становится минимальной для неэлектролита $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. При переходе к соединению $K_2[PtCl_6]$ электрическая проводимость вновь возрастает, а значение ее соответствует образованию при диссоциации трех ионов.

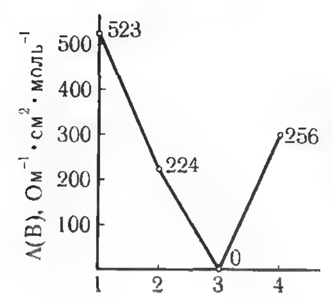



**Рис. 13.1. Изменение молярной электрической проводимости Λ(B) в ряду комплексных соединений платины (IV):** 1 — $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; 2 — $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; 3 — $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; 4 — $K_2[PtCl_6]$.

*Рентгеноструктурным методом.* Координационная формула комплексного соединения, находящегося в кристаллическом состоянии, может быть непосредственно установлена путем определения взаимного положения атомов и молекул в кристалле рентгеноструктурным методом. Однако для этого требуется вырастить достаточно крупный и неискаженный кристалл комплексного соединения, что не всегда возможно.

Существует и ряд других физико-химических методов установления координационных формул комплексных соединений.

## 13.2. Вид химической связи в комплексных соединениях

Для объяснения строения комплексных соединений было предложено много подходов. Рассмотрим основные положения некоторых из них.

**Электростатические представления.** Образование многих комплексных соединений можно в первом приближении объяснить электростатическим притяжением между центральным катионом и анионами или полярными молекулами лигандов. Наряду с силами притяжения действуют и силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными (или, в случае полярных молекул, одинаково ориентированными) лигандами. В результате образуется устойчивая группировка атомов (ионов), обладающая минимальной потенциальной энергией.

Комплексообразователь и лиганды рассматриваются как заряженные недеформируемые шары определенных размеров. Их взаимодействие учитывается по закону Кулона. Таким образом, химическая связь считается ионной. Если лиганды являются нейтральными молекулами, то в этой модели следует учитывать ион-дипольное взаимодействие центрального иона с полярной молекулой лиганда. Результаты этих расчетов удовлетворительно передают зависимость координационного числа от заряда центрального иона. В некоторых случаях правильно передается геометрия комплексов: при координационном числе, равном двум, комплексы должны быть линейными; при равном трем лиганды располагаются по вершинам равностороннего треугольника и т. д. С увеличением заряда центрального иона прочность комплексных соединений увеличивается, увеличение его радиуса вызывает уменьшение прочности комплекса, но приводит к увеличению координационного числа. С увеличением размеров и заряда лигандов координационное число и устойчивость комплекса уменьшаются.

Однако простая электростатическая теория не в состоянии объяснить избирательность (специфичность) комплексообразования, поскольку она не принимает



во внимание природу центрального атома и лигандов, особенности строения их электронных оболочек. Для учета этих факторов электростатическая теория была дополнена *поляризационными* представлениями, согласно которым комплексообразованию благоприятствует участие в качестве центральных атомов небольших многозарядных катионов *d*-элементов, обладающих сильным поляризующим действием, а в качестве лигандов — больших, легко поляризующихся ионов или молекул. В этом случае происходит деформация электронных оболочек центрального атома и лигандов, приводящая к их взаимопроникновению, что и вызывает упрочнение связей.

Электростатические и поляризационные представления оказались полезными для объяснения устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений, но многие другие их свойства остались необъясненными. Так, с позиций электростатической теории все комплексы с координационным числом 4 должны иметь тетраэдрическое строение, поскольку именно такой конфигурации соответствует наименьшее взаимное отталкивание лигандов. В действительности, как мы уже знаем, некоторые подобные комплексы, например, образованные платиной (II), построены в форме плоского квадрата. Электростатическая теория не в состоянии объяснить особенности реакционной способности комплексных соединений, их магнитные свойства и окраску.

**Теория кристаллического поля** основана на представлении об электростатической природе взаимодействия между центральным ионом и лигандами. Однако, в отличие от простой ионной теории, здесь учитывается различное пространственное расположение *d*-орбиталей и связанное с этим различное изменение энергии *d*-электронов центрального атома, вызываемое их отталкиванием от электронных облаков лигандов.

Рассмотрим состояние *d*-орбиталей центрального иона. В свободном ионе электроны, находящиеся на каждой из пяти *d*-орбиталей, обладают одинаковой энергией (рис. 13.2, *а*).

**Рис. 13.2. Схема энергетических уровней *d*-орбиталей центрального иона:** *а* — свободный ион; *б* — ион в гипотетическом сферическом поле; *в* — ион в октаэдрическом поле лигандов.

Представим себе, что лиганды создают равномерное сферическое электростатическое поле, в центре которого находится центральный ион. В этом гипотетическом случае энергия *d*-орбиталей за счет отталкивающего действия лигандов возрастает на одинаковую величину, т. е. все *d*-орбитали останутся энергетически равноценными (рис. 13.2, *б*). В действительности, однако, лиганды неодинаково действуют на различные *d*-орбитали: если орбиталь расположена близко к лиганду, энергия занимающего ее электрона возрастает более значительно, чем в том случае, когда орбиталь удалена от лиганда. Например, при октаэдрическом расположении лигандов вокруг центрального иона наибольшее отталкивание испытывают электроны, находящиеся на орбиталях $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$, направленных к лигандам (рис. 13.3, *а* и *б*); поэтому их энергия будет более высокой, чем в гипотетическом сферическом поле. Напротив, $d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$-орбитали направлены между лигандами (рис. 13.3, *в*), так что энергия находящихся здесь электронов будет ниже, чем в сферическом поле. Таким образом, в октаэдрическом

поле лигандов происходит расщепление $d$-подуровня центрального иона на два энергетических подуровня (рис. 13.2, *в*): более высокий подуровень, соответствующий орбиталям $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ (их принято обозначать $d_\gamma$ или $\varepsilon_g$), и более низкий уровень, отвечающий орбиталям $d_{xz}$, $d_{yz}$ и $d_{xy}$ (эти орбитали обозначают $d_\varepsilon$ или $t_{2g}$).

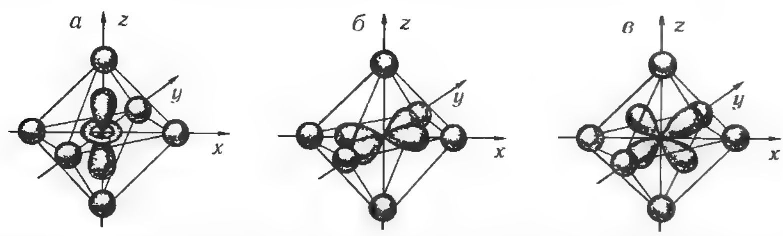



**Рис. 13.3. Орбитали $d_{z^2}$ (*а*), $d_{x^2-y^2}$ (*б*), и $d_{xz}$ (*в*) в октаэдрическом поле лигандов (лиганды условно обозначены в виде шариков).**

Разница в энергиях уровней $d_\gamma$ и $d_\varepsilon$, называемая энергией расщепления, обозначается греческой буквой $\Delta$ (дельта); ее можно экспериментально определить по спектрам поглощения комплексных соединений. Значение $\Delta$ зависит как от природы центрального атома, так и от природы лигандов: лиганды, создающие сильное поле, вызывают большее расщепление энергетических уровней, т. е. более высокое значение $\Delta$.

По величине энергии расщепления лиганды располагаются в следующем порядке (так называемый спектрохимический ряд [2]):

$$CO,\ CN^- > \text{этилендиамин} > NH_3 > SCN^- > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

| сильное поле | среднее поле | слабое поле |
|---|---|---|

В начале этого ряда находятся лиганды, создающие наиболее сильное поле, в конце — создающие слабое поле.

Электроны центрального иона распределяются по $d$-орбиталям так, чтобы образовалась система с минимальной энергией. Это может быть достигнуто двумя способами: размещением электронов на $d_\varepsilon$-орбиталях, отвечающих более низкой энергии, или равномерным распределением их по всем $d$-орбиталям, в соответствии с правилом Хунда. Если общее число электронов, находящихся на $d$-орбиталях центрального иона, не превышает трех, то они размещаются на орбиталях более низкого энергетического подуровня $d_\varepsilon$ по правилу Хунда. Так, у иона $Cr^{3+}$, имеющего электронную конфигурацию подоболочки $3d^3$, каждый из трех $d$-электронов занимает одну из трех $d_\varepsilon$-орбиталей.

Иное положение складывается, когда на $d$-орбиталях центрального иона находится большее число электронов. Размещение их в соответствии с правилом Хунда требует затраты энергии для перевода некоторых электронов на $d_\gamma$-орбитали. С другой стороны, при размещении максимального числа электронов на $d_\varepsilon$-орбиталях нарушается правило Хунда и, следовательно, необходима затрата энергии для перевода некоторых электронов на орбитали, на которых уже имеется по одному электрону. Поэтому в случае слабого поля, т. е. небольшой величины энергии расщепления, энергетически более выгодным оказывается равномерное распределение $d$-электронов по всем $d$-орбиталям (в соответствии с правилом Хунда); при этом центральный ион сохраняет высокое значение спина, так что образуется ***высокоспиновый*** парамагнитный комплекс. В случае же

[2] Взаимное расположение лигандов с близкими энергиями расщепления может несколько изменяться при переходе к другому центральному атому или даже при изменении степени окисления центрального атома.



сильного поля (высокое значение энергии расщепления) энергетически более выгодным будет размещение максимального числа электронов на $d_\varepsilon$-орбиталях; при этом создается ***низкоспиновый*** комплекс.

С этой точки зрения понятно, почему, например, комплекс $[CoF_6]^{3-}$ парамагнитен, а комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$ диамагнитен. Положение лигандов $F^-$ и $CN^-$ в спектрохимическом ряду (см. выше) показывает, что ионам $CN^-$ соответствует значительно более высокая энергия расщепления $\Delta$, чем ионам $F^-$. Поэтому в рассматриваемых комплексах электроны центрального иона $Co^{3+}$ распределяются по $d$-орбиталям так, как это показано на рис. 13.4: комплекс $[CoF_6]^{3-}$ — высокоспиновый, а комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$ — низкоспиновый.

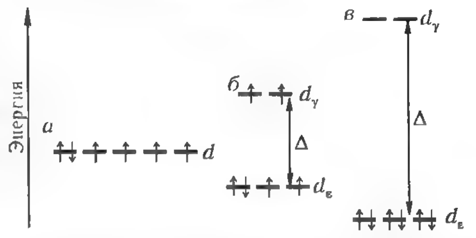



**Рис. 13.4. Распределение электронов иона $Co^{3+}$ по $d$-орбиталям: *а* — в** гипотетическом сферическом поле; *б* — в слабом октаэдрическом поле лигандов (комплекс $[CoF_6]^{3-}$); *в* — в сильном октаэдрическом поле лигандов (комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$).

Мы рассмотрели теорию кристаллического поля в приложении к комплексам с октаэдрическим расположением (октаэдрической координацией) лигандов. С аналогичных позиций могут быть рассмотрены и свойства комплексов с иной, например тетраэдрической, координацией.

На основе теории кристаллического поля удается объяснить не только магнитные свойства комплексных соединений, но и их специфическую окраску. Так, в комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ион $Ti^{3+}$ имеет один $d$-электрон (электронная конфигурация $d^1$). В нормальном (невозбужденном) состоянии этот электрон находится на одной из $d_\varepsilon$-орбиталей, но при затрате некоторой энергии ($\Delta = 238$ кДж/моль) может возбуждаться и переходить на $d_\gamma$-орбиталь. Длина волны света, поглощаемого при этом переходе и соответствующего указанной энергии, равна 500 нм: это и обусловливает фиолетовую окраску комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. При таком рассмотрении становится понятным, почему комплексы, образованные ионами $Cu^+$, $Ag^+$, $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$, как правило, бесцветны; эти ионы имеют электронную конфигурацию $d^{10}$, так что все $d$-орбитали заполнены и переход электронов с $d_\varepsilon$ на $d_\gamma$-орбитали невозможен. Ион же $Cu^{2+}$ образует окрашенные комплексы: он обладает электронной конфигурацией $d^9$, так что один из $d_\varepsilon$-электронов может при возбуждении переходить на $d_\gamma$-орбиталь.

Хотя теория кристаллического поля оказалась плодотворной в трактовке магнитных, оптических и некоторых других свойств комплексных соединений, она не смогла объяснить положения лигандов в спектрохимическом ряду, а также сам факт образования некоторых комплексов, например, так называемых «сэндвичевых» соединений — дибензолхрома $Cr(C_6H_6)_2$, ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$ и их аналогов. Дело в том, что теория кристаллического поля, учитывая влияние лигандов на центральный ион, не принимает во внимание участия электронов лигандов в образовании химических связей с центральным ионом. Поэтому применение теории кристаллического поля ограничено, главным образом, комплексными соединениями с преимущественно ионным характером связи между центральным атомом и лигандами.

**Метод валентных связей** в приложении к комплексным соединениям базируется на тех же представлениях, что и в обычных соединениях. При этом принимается во внимание, что химические связи, возникающие при комплексообразовании имеют донорно-акцепторное происхождение, т. е. образуются за счет неподеленной электронной пары одного из взаимодействующих атомов и

свободной орбитали другого атома:

M ⬭ + ⬭ L = M ⬭ L

вакантная орбиталь комплексообразователя; орбиталь с неподеленной электронной парой лиганда; двухцентровая орбиталь с поделенной электронной парой комплекса

Рассмотрим с этих позиций строение некоторых комплексных соединений.

В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии $sp^3$-гибридизации, причем на одной из его гибридных орбиталей находится неподеленная электронная пара. Поэтому при донорно-акцепторном взаимодействии молекулы $NH_3$ с ионом $H^+$ образуется ион $NH_4^+$, имеющий тетраэдрическую конфигурацию. Аналогично построен комплексный ион $[BF]_4^-$: здесь донором электронной пары служит анион $F^-$, а акцептором — атом бора в молекуле $BF_3$, обладающий незанятой орбиталью внешнего электронного слоя и переходящий при комплексообразовании в состояние $sp^3$-гибридизации.

Такую же геометрическую конфигурацию (тетраэдр) имеют некоторые комплексы элементов подгруппы цинка, например $[(Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2-}$. Так, в комплексе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ион цинка предоставляет для электронных пар лигандов (условно показанных на схеме наклонными стрелками) одну 4*s*- и три 4*p*-орбитали; причем осуществляется $sp^3$-гибридизация, соответствующая размещению лигандов в вершинах тетраэдра (тетраэдрическая координация):

4p: ↗ ↗ ↗
4s: ↗
3d: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
3p: ↑↓ ↑↓ ↑↓
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 3s: ↑↓

Ионы *d*-элементов с четырьмя занятыми *d*-орбиталями ($Pt^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Au^{3+}$) при координационном числе 4 предоставляют для электронных пар лигандов одну $(n-1)d$-, одну *ns*- и две *np*-орбитали, например, в комплексе $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:

6p: ↗ ↗ —
6s: ↗
5d: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↗
5p: ↑↓ ↑↓ ↑↓
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 5s: ↑↓

При этом осуществляется гибридизация $dsp^2$, отвечающая размещению лигандов в вершинах квадрата (квадратная координация). Поэтому такие комплексы, как $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$, обладают структурой плоского квадрата.

Координационному числу 6 соответствует гибридизация $d^2sp^3$ и октаэдрическое расположение лигандов. Такая координация имеет место, например, в комплексах платины (IV):

6p: ↗ ↗ ↗
6s: ↗
5d: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↗ ↗
5p: ↑↓ ↑↓ ↑↓
$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ 5s: ↑↓

Такая же октаэдрическая координация осуществляется в комплексах $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[RhCl_6]^{3-}$ и др.



Координационному числу 2 отвечает гибридизация *sp*-типа и линейная координация лигандов, например, в комплексе $[Ag(NH_3)_2]^+$:

5p: ↗ — —
5s: ↗
4d: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
4p: ↑↓ ↑↓ ↑↓
$[Ag(NH_3)_2]^+$ 4s: ↑↓

Рассмотренные примеры показывают, что метод ВС успешно объясняет определенные значения координационных чисел и геометрические формы комплексных частиц. Правильно описываются с позиций этого метода и различия в магнитных свойствах (диамагнитность или парамагнитность) комплексных соединений. Однако некоторые их свойства (например, спектры поглощения) не находят с позиций метода ВС удовлетворительного объяснения. Кроме того, взаимодействие между центральным атомом и лигандами в комплексных соединениях не сводится только к передаче электронов от лиганда. Существуют лиганды, которые способны принимать электроны металла на вакантные орбитали (например на свободные *d*-орбитали в ионе $SnCl_3^-$), или на незаполненные разрыхляющие орбитали (в молекулах $C_2H_4$, CO, NO). Такие лиганды называют π-акцепторами, а связь их с центральным атомом π-дативной.

Строение многих других комплексных соединений, например «сэндвичевых», нельзя объяснить с точки зрения метода ВС.

**Метод молекулярных орбиталей.** Молекулярные орбитали в комплексных соединениях образуются по тому же принципу и обладают теми же свойствами, что и молекулярные орбитали в двухатомных молекулах. Отличие заключается в том, что в комплексных соединениях МО являются многоцентровыми, делокализованными, подобно тому, что имеет место, например, в молекуле бутадиена.

Метод МО стал в настоящее время ведущим, наиболее плодотворным в теории строения комплексных соединений. В частности, он успешно объясняет строение и свойства уже упоминавшихся «сэндвичевых» соединений, например $Cr(C_6H_6)_2$, $Fe(C_5H_5)_2$, в которых центральный атом находится между циклическими органическими молекулами и связан с ними делокализованными многоцентровыми связями.

Построим приближенную схему МО октаэдрического комплексного соединения состава $[ML_6]$ (см. схему 13.2).

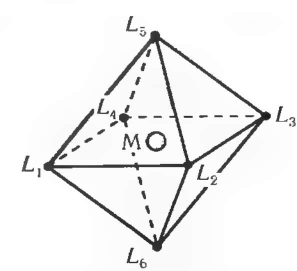


**Схема 13.2.**

В качестве комплексообразователя возьмем произвольный *d*-элемент, а лигандами — атомы, ионы или сложные группировки, валентные орбитали которых перекрываются с орбиталями комплексообразователя только по σ-типу. Для построения МО воспользуемся тем же приемом, которым уже пользовались неоднократно при построении МО многоатомных молекул: воды, озона, бутадиена. На рис. 13.5, *а* показаны энергии исходных атомных орбиталей комплексообразователя и лигандов. Атом комплексообразователя — элемента, располагающегося в *n*-м периоде периодической системы, в качестве валентных орбиталей использует одну *ns*-, три *np*- и пять $(n-1)d$-АО внешней и предвнешней электронной оболочки. Лиганды характеризуются собственными МО σ-симметрии — по одной для каждого. Все

вырожденные (совпадающие по энергии) орбитали показаны близко расположенными уровнями. Шесть вырожденных орбиталей лигандов, для удобства дальнейших построений, расположены в два столбца. В соответствии с положениями метода МО взаимодействуют между собой орбитали близких энергий и подходящей симметрии. В данном случае второй фактор является определяющим для структуры МО комплексного соединения. Рассмотрим их образование.

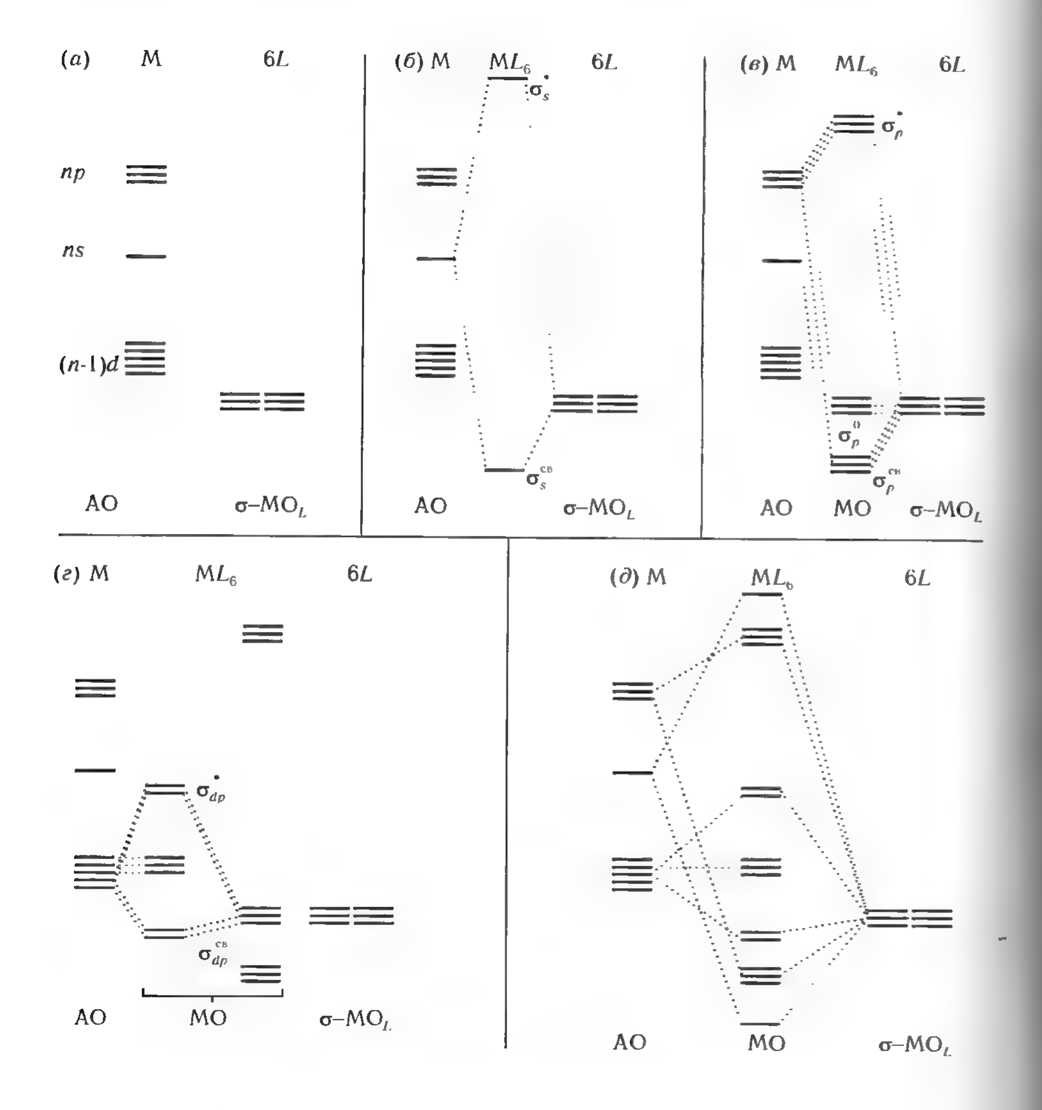



**Рис. 13.5. Последовательные схемы образования МО октаэдрического комплекса [$ML_6$]:** *а* — АО комплексообразователя и МО лигандов; *б* — образование МО комплекса с участием $ns$-АО комплексообразователя и МО лигандов; *в* — образование трехцентровых МО комплекса из $p$-АО комплексообразователя и МО лигандов; *г* — образование МО взаимодействием двух $(n-1)d$-АО комплексообразователя и двух несвязывающих МО комплекса; *д* — объединенная схема МО.



$ns$-АО комплексообразователя в силу своей сферической симметрии эквивалентным образом перекрывается с $\sigma$-МО лигандов, ориентированных к комплексообразователю[3] (см. схему 13.3).

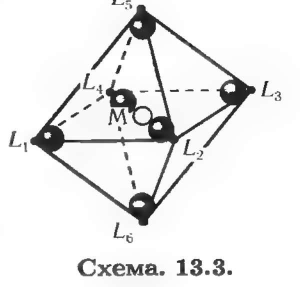



**Схема. 13.3.**

При положительном перекрывании образуется связывающая МО ($\sigma_s^{св}$), при отрицательном — разрыхляющая ($\sigma_s^*$), рис. 13.5, *б*.

$np$-АО комплексообразователя, ориентированные вдоль осей $x$, $y$, $z$, перекрываются с МО лигандов, находящихся на этих осях, например, для $p_x$-АО см. схему 13.4.

Поэтому с участием $p_x$-АО и МО лигандов $L_1$ и $L_3$ образуются три трехцентровых МО: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая. Совершенно аналогично, $p_y$-АО с орбиталями лигандов $L_2$ и $L_4$, а $p_z$-АО с орбиталями лигандов $L_5$ и $L_6$ образуют по три МО, ориентированные в пространстве вдоль осей $y$ и $z$. На рис. 13.5, *в* тройки связывающих, несвязывающих и разрыхляющих МО с участием $p$-АО обозначены как $\sigma_p^{св}$, $\sigma_p^0$ и $\sigma_p^*$, соответственно.

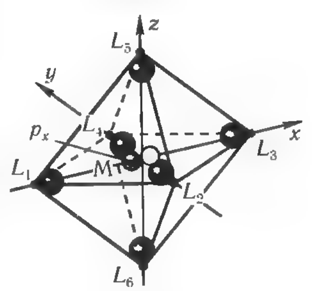



**Схема. 13.4.**

$d$-АО комплексообразователя в наибольшей мере будут взаимодействовать с теми орбиталями подходящей симметрии, чьи энергии близки к энергиям $d$-АО. Из рис. 13.5, *в* видно, что такими орбиталями являются несвязывающие трехцентровые МО $\sigma_p^0$. Несвязывающие трехцентровые МО в основном включают орбитали периферийных атомов (см. рассмотрение электронной структуры озона). Поэтому в данном случае мы должны рассмотреть перекрывания $d$-АО с орбиталями лигандов, как наиболее близкими по составу к несвязывающим трехцентровым МО. Из возможных перекрываний с участием $d$-АО только две из них наиболее эффективно взаимодействуют с орбиталями лигандов: $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ (см. схему 13.5).

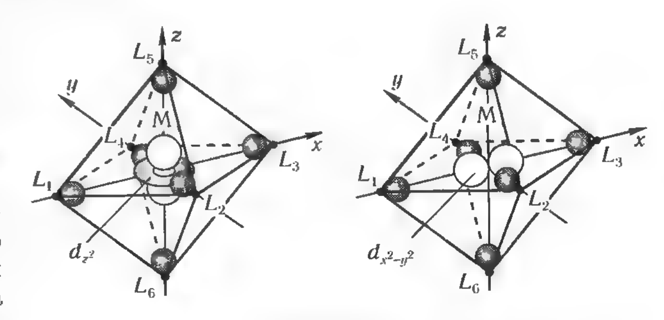



**Схема 13.5.**

Остальные $d$-АО ориентированы не прямо на орбитали лигандов, а по направлениям биссектрис валентных углов $L$—M—$L$ между смежными лигандами. Поэтому с участием $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$-АО и несвязывающих МО $\sigma_p^0$ образуются по две МО связывающего и разрыхляющего характера $\sigma_{dp}^{св}$ и $\sigma_{dp}^*$. Остальные три $d$-АО остаются несвязывающими (см. рис. 13.5, *г*). Из трех $\sigma_p^0$-МО несвязывающего характера, таким образом, две взаимодействуют с $d$-АО центрального атома. Третья $\sigma_p^0$ фактически нами была также учтена в результате образования $\sigma_s^{св}$ и $\sigma_s^*$ МО. Поэтому данная орбиталь на рис. 13.5, *г* в конечной схеме расщепления МО не показана.

[3] При данном построении считается, что все шесть лигандов удалены от комплексообразователя на одно и то же расстояние. $\sigma$-МО лигандов условно показаны сферами с темной заливкой.

Обобщая все МО (рис. 13.5, *б, в, г*) в одну схему на рис. 13.5, *д* получаем МО комплекса $[ML_6]$. Из рис. 13.5, *д* следует, что в октаэдрическом комплексе разрыхляющие МО появляются начиная с десятой снизу МО. Поэтому девять нижних МО отвечают за его устойчивость. На этих орбиталях может разместиться 18 электронов, обеспечивающих устойчивость комплекса. Это объясняет наличие в химии комплексных соединений правила 18 электронов, утверждающего, что при образовании комплексных соединений суммарное число электронов комплексообразователя и лигандов[4)] должно быть близким к 18.

Атомы благородных газов, замыкающие большие периоды элементов периодической системы и отличающиеся особой устойчивостью их электронных оболочек, имеют электронные конфигурации части предвнешней и внешней электронных оболочек вида: $\ldots (n-1)d^{10}ns^2p^6$. На показанных подоболочках находятся 18 электронов. Многие комплексы переходных элементов с разнообразными лигандами могут рассматриваться как соединения, также имеющие 18 электронов на упомянутых орбиталях комплексообразователя. Координационное число определяется имеющимся количеством электронов комплексообразователя и недостающим числом электронов, которые должны предоставить лиганды. Многие лиганды предоставляют по 2 электрона, имеются лиганды, дающие на образование комплекса по 1, 2 и т. д. до 7 электронов (см. разд. 30.2.3).

Однако имеется немало отклонений от этого правила, связанных с тем, что по пространственным затруднениям не всегда реализуется необходимое координационное число комплексообразователя. Например, медь, серебро и золото образуют комплексы с 14 электронами. Правило 18 электронов определяет лишь один из факторов, влияющих на устойчивость и структуру комплексов.

## 13.3. Комплексообразователи

В соответствии с рассмотренными теориями образования химической связи в комплексных соединениях можно оценить способность того или иного элемента к комплексообразованию и определить среди них типичные комплексообразователи. Типичными комплексообразователями считают те элементы, атомы или ионы которых образуют комплексы с несколькими различными лигандами.

Увеличение заряда центрального атома, уменьшение его размеров, наличие вакантных орбиталей способствуют проявлению элементами комплексообразующих свойств. Поэтому к типичным комплексообразователям относятся ионы: $H^+$, $Al^{3+}$, $Ti^{4+}$ и др.

Центральные атомы элементов 3-го и последующего периодов предоставляют для комплексообразования *s*-, *p*-, *d*-орбитали. При переходе от одного элемента длинного периода к другому слева направо наблюдаются две противоположно действующих тенденции. Первая связана с электронной конфигурацией атома или иона комплексообразователя. Число электронов комплексообразователя, участвующих при образовании МО комплекса, определяется заселенностью его *d*-орбиталей и к концу ряда *d*-элементов близко к 10 ($Ag^+ \ldots 4d^{10}$, $Cu^{2+} \ldots 3d^9$, $Zn^{2+} \ldots 3d^{10}$). Вместе с электронами лигандов (например, при координационном числе 4 лиганды предоставляют для заполнения МО комплекса $2 \cdot 4 = 8$ электронов), их число становится достаточным для заполнения всех связывающих МО комплекса. Иллюстрацией этому является упоминавшееся правило 18 электронов (см. предыдущий разд.). Поэтому с увеличением числа $(n-1)d$-электронов происходит сначала увеличение прочности комплексных соединений, достигающее максимума к середине периода (VIII и соседние к ней побочные подгруппы элементов). Дальнейшее увеличение числа электронов комплексообразователя приводит к началу заполнения и, далее, большей заселенности разрыхляющих молекулярных орбиталей. В результате прочность комплексов и комплексообразующая способность элемента при дальнейшем движении к концу периода уменьшаются.

[4)] Имеются в виду только электроны лигандов, участвующие в химической связи с комплексообразователем.



Вторая тенденция заключается в понижении энергии валентных орбиталей по мере увеличения порядкового номера элемента в периоде. При этом к середине периода энергии валентных орбиталей комплексообразователя приближаются по значению к энергиям орбиталей отдельных лигандов. В результате взаимодействие орбиталей становится наиболее эффективным.

Поэтому наиболее слабыми комплексообразователями являются благородные газы и элементы главных подгрупп I и VII групп периодической системы (щелочные элементы и галогены). Максимальная комплексообразующая способность наблюдается у *d*-элементов VIII группы (элементы семейства железа и платиновые металлы), а также у элементов побочных подгрупп I и II групп периодической системы.

Заряд центрального иона (или, точнее, степень окисления центрального атома) является основным фактором, влияющим на координационное число. Ниже сопоставлены наиболее характерные координационные числа в растворах и заряд центрального иона:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Заряд центрального иона ($Z_к$) | +1 | +2 | +3 | +4 |
| Координационное число (Кч) | 2 | 4,6 | 6,4 | 8 |

Приближенно можно считать, что характерное координационное число определяется зарядом (степенью окисления) центрального иона и равно:

$$Кч \approx 2 \cdot Z_к.$$

Координационное число изоэлектронного иона с меньшим радиусом иона обычно также меньше.

Координационное число 6 встречается в комплексных соединениях с участием $Pt^{4+}$, $Cr^{3+}$, $Co^{3+}$, $Fe^{3+}$, координационное число 4 — в комплексах $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$, координационное число 2 — в комплексах $Ag^+$, $Cu^+$. Приведенные координационные числа соответствуют максимальному насыщению координационной сферы и относятся к *координационно-насыщенным* соединениям. Не всегда в растворах соблюдаются условия, необходимые для этого, и тогда образуются *координационно-ненасыщенные* комплексы с меньшими координационными числами.

Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено также природой лиганда, его электронными свойствами. Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от агрегатного состояния, от концентрации компонентов и температуры раствора.

***Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих комплексообразователя и лигандов.*** Например:

$$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- \qquad (+1-2=-1);$$
$$Pt^{4+} + 6Cl^- \longrightarrow [PtCl_6]^{2-} \qquad (+4-6=-2).$$

Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы, например $NH_3$, $H_2O$, $C_2H_4$, не влияют на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексных ионов их можно не учитывать. Заряд комплексообразователя, в свою очередь, легко находится, исходя из заряда комплексного иона и зарядов, содержащихся в комплексе лигандов.

Нейтральные молекулы или анионы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или анионами. Например, путем замещения молекул аммиака в комплексной соли $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ионами $NO_2$ получают следующие соединения: $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$. Понятно, что при таком замещении постепенно изменяется и заряд комплексного иона, понижаясь от +3 у иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ до −3 у иона $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

## 13.4. Классы комплексных соединений

Одной из распространенных классификаций комплексных соединений является классификация в зависимости от вида лигандов.

Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называются *монодентатными*. Существуют лиганды, занимающие во внутренней сфере два или несколько мест. Такие лиганды называются *би-* и *полидентатными*. Монодентатные лиганды бывают нейтральные: молекулы $H_2O$, $NH_3$, CO, CS, NO, NS, $C_6H_6$ и заряженные: ионы $CN^-$, $F^-$, $Cl^-$, $I^-$, $SCN^-$, $S_2O_3^{2-}$ и др. Примерами бидентатных лигандов могут служить молекула этилендиамина ($NH_2CH_2CH_2NH_2$, сокращенно ЭДА), ион аминоуксусной кислоты $H_2N—CH_2—COO^-$, оксалатный ион $^-O—CO—CO—O^-$, карбонат-ион $CO_3^{2-}$, сульфат-ион $SO_4^{2-}$.

Различают *однородные* комплексы — соединения, где все лиганды являются частицами одного вида, например:

$$K_4[Fe(CN)_6] \quad \text{и} \quad [Pt(NH_3)_6]Cl_4 .$$

*Неоднородные* комплексы — это такие, где присутствуют лиганды разного типа:

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \quad \text{и} \quad [Co(NH_3)_2Cl_2] .$$

Среди однородных комплексных соединений выделяют аммиакаты, аквакомплексы, карбонилы, ацидокомплексы, гидроксокомплексы и др.

*Аммиакаты* — комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Известны комплексы, аналогичные аммиакатам, в которых роль лиганда выполняют молекулы аминов: $CH_3NH_2$ (метиламин), $C_2H_5NH_2$ (этиламин), ЭДА в формулах условно обозначаемый En и др. Такие комплексы называют *аминатами*.

*Аквакомплексы* — в которых лигандом выступает вода: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и др. Находящиеся в водном растворе гидратированные катионы содержат в качестве центрального звена аквакомплекс. В кристаллическом состоянии некоторые из аквакомплексов удерживают и кристаллизационную воду, например: $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$. Кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, она связана менее прочно, чем координированная, и легче отщепляется при нагревании.

*Карбонилы* — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II): $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$. Химические связи в молекулах карбонилов металлов образованы аналогично химическим связям между другими лигандами и ионами металлов. Электростатические представления для объяснения ее возникновения здесь не подходят. С позиций методов ВС (за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар лигандов и вакантных орбиталей атома металла) и МО (образование заполненных электронами связывающих и несвязывающих орбиталей — правило 18) такие комплексы возможны. Например, атом никеля с электронной конфигурацией $Ni \ldots 3d^8 4s^2$ имеет 10 валентных электронов. Для выполнения правила 18-ти электронов необходимы еще 8 электронов, которые могут поставить 4 лиганда CO. Поэтому молекула карбонила никеля имеет состав, отвечающий формуле $[Ni(CO)_4]$. Атом железа имеет на два электрона меньше, чем атом никеля, поэтому необходимые 18 электронов могут разместиться на МО за счет валентных электронов железа (8 электронов) и 10 электронов, поставляемых пятью лигандами, в результате карбонил железа имеет состав $Fe(CO)_5$.



*Ацидокомплексы*. В этих комплексах лигандами являются анионы кислотных остатков. К ним относятся комплексные соли $K_2[PtCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, комплексные кислоты — $H_2[SiF_6]$, $H_2[CoCl_4]$.

*Гидроксокомплексы* в качестве лигандов включают гидроксид-ионы: $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и др.

Между этими классами существуют *переходные ряды*, которые включают комплексы с различными лигандами. О таких неоднородных комплексах мы уже упоминали. Приведем переходный ряд между аммиакатами и ацидокомплексами платины (II): $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $K[Pt(NH_3)Cl_3]$, $K_2[PtCl_4]$.

Органические лиганды, содержащие в своем составе несколько групп N≡ и —COOH, за счет которых являются полидентатными, называются *комплексонами*. Тридентатным комплексоном является иминодиуксусная кислота (ИДА):

$$HN\begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix}$$

Нитрилтриуксусная кислота (НТА) является тетрадентатным, а этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, сокращенно En) — гексадентатным лигандами:

$$N\begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ — CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2—N\begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2—N\begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix} \end{matrix}$$

Циклические, или *хелатные* (англ. *chelate* от греческого $\xi\iota\lambda\eta$ клешня), комплексы представляют собой особый класс комплексных соединений, образуемых полидентатными лигандами. Они содержат би- или полидентатный лиганд, который как бы захватывает центральный атом подобно клешням рака:

$$M\begin{matrix} \diagup O—C{=}O \\ \qquad\;\; | \\ \diagdown O—C{=}O \end{matrix} \qquad M\begin{matrix} \swarrow O—C{=}O \\ \qquad\;\; | \\ \nwarrow O—C{=}O \end{matrix}$$

В этих комплексах символом M обозначен атом металла, а стрелкой — донорно-акцепторное взаимодействие. Примерами таких комплексов служат оксалатный комплекс железа (III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ и этилендиаминовый комплекс платины (IV) — $[PtEn_3]^{4+}$. К группе хелатов относятся и внутрикомплексные соединения, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи с лигандами разными способами: донорно-акцепторным и за счет неспаренных атомных электронов. Комплексы такого рода весьма характерны для аминокарбоновых кислот.

Простейший их представитель — аминоуксусная кислота (глицин) $NH_2CH_2COOH$ — образует хелаты с ионами $Cu^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Rh^{3+}$, например:

$$\begin{array}{ccccccc} H_2C & — & H_2N & \searrow & & \swarrow NH_2 & — & CH_2 \\ | & & & & Cu & & & | \\ O{=}C & — & O & \nearrow & & \nwarrow O & — & C{=}O \end{array}$$

Соединения ионов металлов с *комплексонами* называются *комплексонатами*. В соответствии с правилом циклов Чугаева комплексные соединения, содержащие циклические группировки, более прочны, чем соединения без циклов. Комплексоны являются очень прочными соединениями. Особенно прочные комплексы образуются с участием ЭДТА, называемого в виде двунатриевой соли комплексоном III, или трилоном Б. Данный комплексон занимает шесть координационных мест в координационной сфере комплексообразователя за счет четырех атомов кислорода карбоксильных групп и двух атомов азота.

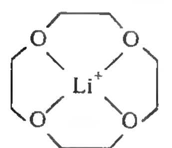
Хелатные соединения отличаются особой прочностью, так как центральный атом в них как бы «блокирован» циклическим лигандом. Наибольшей устойчивостью обладают хелаты с пяти- и шестичленными циклами. Комплексоны на основе ЭДТА как раз и включают пятичленные циклы. Комплексоны настолько прочно связывают катионы металлов, что при их добавлении растворяются такие плохо растворимые вещества, как сульфаты кальция и бария, оксалаты и карбонаты кальция. Поэтому их применяют для умягчения воды, для маскировки «лишних» ионов металла при крашении и изготовлении цветной пленки. Большое применение они находят и в аналитической химии.

Многие органические лиганды хелатного типа являются весьма чувствительными и специфическими реагентами на катионы переходных металлов. К ним относится, например, диметилглиоксим

$$H—O—N=C(CH_3)—C(CH_3)=N—O—H,$$

предложенный Л. А. Чугаевым как реактив на ионы $Ni^{2+}$ и $Pd^{2+}$.

Другим практически важным примером лигандов, образующих хелатные соединения, являются *краун-эфиры*. Краун-эфирами (от англ. *crown* — корона) называются простые гетероциклические эфиры, состоящие из нескольких атомов кислорода, связанных диметиленовыми мостиками $CH_2CH_2$. Например, эфир может состоять из 12 атомов углерода и кислорода, из них — 4 кислорода (называется 12-Краун-4). Ион лития по своим размерам (диаметр 136 пм) подходит для того, чтобы разместиться во внутренней полости цикла данного краун-эфира, диаметр которой составляет 120—150 пм. Диаметр 18-Краун-6 эфира находится в пределах от 260 пм до 320 пм, который достаточен для размещения иона калия (266 пм), но недостаточен для внедрения ионов аммония (286 пм) (см. схему 13.6).



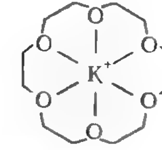



**Схема 13.6.**

Прочность комплексов краун-эфиров определяется соответствием размера полости эфира радиусу иона металла. Поэтому, используя различные краун-эфиры, можно получить комплексы с различными ионами металлов. В этой связи с их помощью разделяют ионы щелочных и щелочноземельных металлов, переводят неорганические соединения в растворимое состояние в органических растворителях. Большое значение похожие комплексы имеют в качестве переносчиков ионов щелочных металлов через клеточную мембрану, что важно для регулирования биохимических процессов.



Большую роль играют хелатные соединения и в природе. Так, гемоглобин состоит из комплекса — гема, связанного с белком — глобином. В геме центральным ионом является ион $Fe^{2+}$, вокруг которого координированы четыре атома азота, принадлежащие к сложному лиганду с циклическими группировками. Гемоглобин обратимо присоединяет кислород и доставляет его из легких по кровеносной системе ко всем тканям. Хлорофилл, участвующий в процессах фотосинтеза в растениях, построен аналогично, но в качестве центрального иона содержит $Mg^{2+}$.

Обширный класс комплексных соединений представляют *сандвичевые комплексы*, родоначальником которых является ферроцен. Ферроцен представляет собой желто-оранжевые кристаллы металлоорганического соединения в котором атом железа располагается между двумя высокосимметричными пятичленными кольцами, образованными атомами углерода (см. схему 13.7).

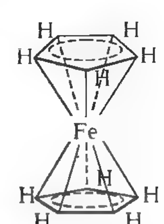



**Схема 13.7.**

В инертной атмосфере ферроцен выдерживает нагревание до 500 °C, а в присутствии кислорода — до 400 °C. В химическом отношении ферроцен похож на органичесое соединение — бензол, отличающееся высокой стабильностью и склонностью к участию в реакциях замещения атомов водорода углеродного кольца. С другой стороны он напоминает по свойствам обычные неорганические соли железа. Например, ферроцен окисляется азотной кислотой с образованием нитрата одновалентного ферроцена.

Ферроцен, благодаря своим уникальным свойствам (многообразие химических превращений, относительно высокая термическая стабильность, высокое давление пара, низкая токсичность и др.), производится в промышленных масштабах. Он применяется для управления разветвлением цепных реакций, получения термостабильных полимеров (содержание ферроцена в них составляет до 15 мол.%) и др.

Химическая связь в ферроцене между двумя пентадентатными лигандами и атомом железа осуществляется за счет того, что $\pi$-электроны лигандов (по 5 от каждого лиганда) и 8 валентных электронов атома железа заполняют связывающие и несвязывающие МО комплекса, обеспечивая его устойчивость. Хром имеет на два валентных электрона меньше, поэтому необходимые 18 суммарных электронов для заполнения МО в соответствующем комплексе хрома достигаются, если в качестве лигандов взять бензольные кольца. Дибензолхром $(C_6H_6)_2Cr$ так же, как и ферроцен, относится к *$\pi$-комплексам*, называемым по причине участия в образовании комплекса лигандов с $\pi$-электронными системами. О важности таких соединений говорит то, что бóльшую часть современной органической химии переходных элементов составляет химия $\pi$-комплексов.

Все перечисленные классы комплексных соединений содержат один центральный атом, т. е. являются *одноядерными*. Встречаются комплексы и более сложной структуры, содержащие два или несколько центральных атомов одного и того же или разных элементов. Эти комплексы называются *поли-* (*много*) *ядерными*.

Существуют различные типы полиядерных комплексов.

*Комплексы с мостиковыми атомами или группами атомов*, например с мостиковыми атомами хлора $—\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow$ (хлоро-), кислорода $—\ddot{\underset{\uparrow}{O}}—$ (оксо-), с мостиковыми группами $—\overset{H}{\underset{H}{N}}: \longrightarrow$ (амино), $—\overset{H}{\ddot{O}}: \longrightarrow$ (гидроксо).

Так, комплекс $[Cr(NH_3)_5-OH \rightarrow (NH_3)_5Cr]Cl_5$ является биядерным комплексом с одной мостиковой гидроксогруппой. К подобным соединениям относится и димер $Al_2Cl_6$.

Комплексы *кластерного* типа, в которых атомы металла непосредственно связаны друг с другом. Это наблюдается, например, в димерах $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$, $[Re_2H_2Cl_8]^{2-}$. В последнем соединении между атомами рения имеется тройная связь:

```
┌ Cl          Cl  Cl          Cl ┐ 2−
│    \        /    \        /    │
│ H — Re ≡≡≡≡≡≡≡≡≡≡≡≡≡≡ Re — H    │
│    /        \    /        \    │
└ Cl          Cl  Cl          Cl ┘
```

К многоядерным соединениям относятся также изополи- и гетерополикислоты.

*Изополикислоты* образуются при соединении двух или нескольких кислотных остатков одной и той же кислородной кислоты за счет кислородных мостиков. В их число входят дихромовая $H_2Cr_2O_7$, пирофосфорная $H_4P_2O_7$, тетраборная $H_2B_4O_7$ кислоты, а также поликремниевые кислоты, составляющие основу силикатов.

Гетерополикислоты содержат не менее двух различных кислот или оксидов (производных неметалла и металла) и большое количество воды (до 30 молекул). Наиболее важное значение в аналитической химии имеют следующие гетерополикислоты:

$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ — фосфорномолибденовая
$H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ — фосфорновольфрамовая
$H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ — кремнемолибденовая
$H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ — кремневольфрамовая

Известно немного комплексов, в которых центром координации является анион, — это полигалогениды, содержащие анионы $[I \cdot (I_2)_x]^-$ (где $x$ меняется от 1 до 4) или $[Br \cdot (Br_2)_x]^-$ (где $x$ 1 или 2); существуют и смешанные полигалогенидные анионы — $[I \cdot Br_2]^-$, $[I \cdot Cl_2]^-$. Большую роль при их образовании играет поляризация: чем больше интенсивность поляризационного взаимодействия между анионом $Э^-$ и молекулой $Э_2$, тем устойчивее комплекс. Именно поэтому наиболее устойчивыми из них оказываются полийодиды (молекулы $I_2$ легко поляризуются), а полифториды не получены. Вследствие наличия в растворе равновесия

$$I_3^- \rightleftarrows I^- + I_2$$

раствор полийодида обнаруживает свойства свободного йода.

## 13.5. Номенклатура комплексных соединений

Название соединений с комплексным анионом, например $K_3[Fe(CN)_6]$, комплексным катионом $[Li(H_2O)_4]NO_3$ и нейтральным комплексом $[Pt(C_2H_4)(NH_3)Cl_2]$, в целом, строится так же, как и названия соответствующих солей или других сложных соединений. Для сравнения приведем названия этих комплексных соединений и соответствующих «некомплексных» аналогов:

| Центральный атом входит в состав аниона | | Центральный атом входит в состав нейтральной молекулы | | Центральный атом входит в состав катиона | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_2SO_4$ | $K_3[Fe(CN)_6]$ | $PCl_3O$ | $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ | $Cu(NO_3)_2$ | $[Li(H_2O)_4]NO_3$ |
| сульфат калия | гексацианоферрат(III) калия | оксидтрихлорид фосфора | дихлородиамминплатина | нитрат меди | нитрат тетрааквалития |

В соответствии с рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии название *комплексного аниона* начинают с указания состава



внутренней сферы. Во внутренней сфере, прежде всего называют лиганды — анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например: $Cl^-$ — *хлоро*, $CN^-$ — *циано*, $SO_3^{2-}$ — *сульфито*, $OH^-$ — *гидроксо* и т. д. Далее называют нейтральные лиганды. При этом пользуются терминами: для координированного аммиака — *аммин*, для воды — *аква*, для оксида углерода (II) — *карбонил*. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 — *моно* (часто не приводится), 2 — *ди*, 3 — *три*, 4 — *тетра*, 5 — *пента*, 6 — *гекса*. Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание *ат*, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя. После обозначения состава внутренней сферы называют внешнесферные катионы.

В случае неэлектролитов (комплексообразователь и лиганды образуют не внутреннюю, а единственную комплексную сферу с нулевым зарядом) вместе с лигандами степень окисления центрального атома не приводят, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

Если центральный атом входит в состав *комплексного катиона*, то используют русское название элемента и в скобках указывают его степень окисления. Приведем другие примеры:

$K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$ — тетрацианодиамминферрат (III) калия
$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ — дигидроксотетрахлороплатинат (IV) аммония
$[Cr(H_2O)_3F_3]$ — трифторотриаквахром
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$ — динитритохлоротриамминкобальт
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)
$[Ag(NH_3)_2]Cl$ — хлорид диамминсеребра (I).

## 13.6. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений

Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома. Чаще встречаются четные координационные числа: 2, 4, 6. Им соответствуют следующие геометрические конфигурации:

| Координационное число | Геометрическая конфигурация |
|---|---|
| 2 | — линейная |
| 4 | — плоская квадратная |
| 4 | — тетраэдрическая |
| 6 | — октаэдрическая, схематически изображаемая так: |

Впервые правильные представления о пространственном строении комплексных соединений были сформулированы Вернером. При этом он исходил из найденного опытным путем числа изомеров при наличии двух или более различных лигандов в комплексе и сравнивал его с возможным числом для той или иной предполагаемой конфигурации. Так, для координационного числа 4 и тетраэдрической конфигурации все положения лигандов относительно центрального атома эквивалентны. Поэтому тетраэдрические комплексы типа $[MA_2B_2]$ (где

M — центральный атом, а A и B — лиганды) не имеют изомеров. Другое наблюдается в комплексах платины (II); например, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ встречается в двух изомерных формах, отличающихся по цвету, растворимости, дипольному моменту, реакционной способности и способам получения. Отсюда был сделан вывод о расположении лигандов по квадрату вокруг центрального атома, так как именно для этой конфигурации у соединений типа $[MA_2B_2]$ должно иметься два изомера. В одном из изомеров комплекса $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ атомы хлора разделены центральным атомом (*транс*-изомер), а в другом (*цис*-изомер) они находятся рядом друг с другом, по одну сторону от центрального атома (рис. 13.6).

$Cl^-$ $NH_3$ $Pt^{2+}$ $H_3N$ $Cl^-$ $Cl^-$ $NH_3$ $Pt^{2+}$ $Cl^-$ $NH_3$

**Рис. 13.6. Пространственное строение изомера $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:** слева — *транс*-изомер; справа — *цис*-изомер.

При увеличении числа различных заместителей число изомеров растет и для соединений типа [MABCD] для квадратной конфигурации возможно уже три изомера.

Изучая явления изомерии комплексных соединений с координационным числом 6, Вернер пришел к выводу, что в этом случае лиганды должны быть симметрично расположены вокруг центрального иона, образуя фигуру правильного октаэдра (рис. 13.7).

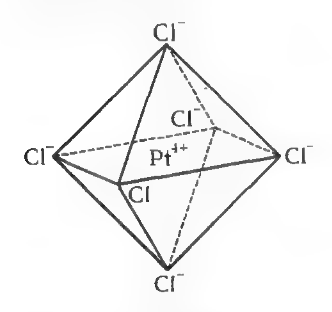



**Рис. 13.7. Пространственное строение комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$.**

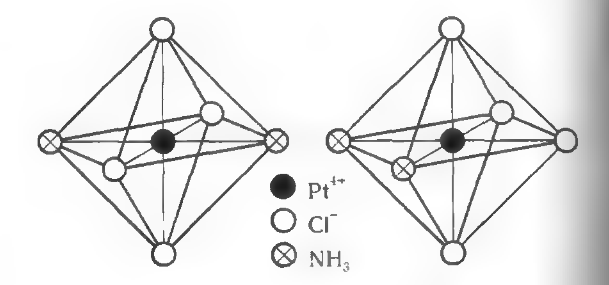



**Рис. 13.8. Пространственное строение изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$:** слева — *транс*-изомер; справа — *цис*-изомер.

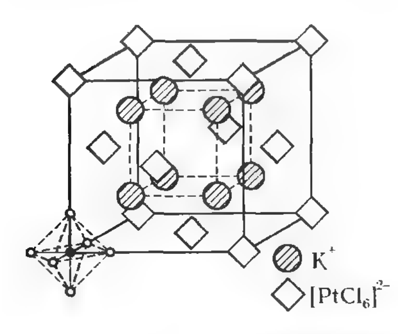



**Рис. 13.9. Кристаллическая решетка $K_2[PtCl_6]$.**

Если все координированные группы одинаковы, как показано на рисунке, то, конечно, перестановка одной группы на место другой не изменит структуры комплекса. Но если группы не одинаковы, то возможно различное их расположение, вследствие чего могут образоваться изомеры. И действительно, опыт показывает, что, например, соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (где координационное число платины равно 6) существует в двух изомерных формах, отличающихся одна от другой по своей окраске и другим свойствам. Строение этих изомеров схематически показано на рис. 13.8.

В одном случае молекулы $NH_3$ помещаются у противоположных вершин октаэдра (*транс*-изомер), в другом — у соседних (*цис*-изомер). Подобного рода *геометрическая* изомерия наблюдается и у ряда других комплексов с шестью лигандами во внутренней сфере.



На рис. 13.9 изображена кристаллическая решетка комплексной соли $K_2[PtCl_6]$. В ней комплексные ионы $[PtCl_6]^{2-}$ находятся в вершинах и центрах граней куба, причем хлорид-ионы в комплексе расположены в вершинах правильного октаэдра. Таким образом, ион $[PtCl_6]^{2-}$ не только сохраняется в растворах, но и является самостоятельной структурной единицей в кристаллической решетке.

К геометрической изомерии можно отнести и зеркальную (оптическую) изомерию, характерную также для органических соединений (разд. 29.3). Например, комплексы $[CoEn_3]Cl_3$ (En — этилендиамин) и *цис*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ существуют в виде двух зеркальных антиподов:

$[CoEn_3]^{3+}$ En En En En En En

*цис*-$[CoEn_2Cl_2]^+$ En En En En

Кроме геометрической изомерии, известны и другие виды изомерии комплексных соединений, обусловленные различным положением и связью лигандов во внутренней сфере. Так, *гидратная* изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. При этом цвет комплекса меняется от сине-фиолетового у $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ до светло-зеленого у $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

*Ионизационная* изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ и $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

*Координационная* изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому; $[Co(NH_3)_6Br][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6]\cdot[Co(CN)_6]$.

Имеются среди комплексных соединений и *полимеры*: так, составу $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ отвечают изомерные *цис*- и *транс*-мономеры $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, димеры $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ и тример $[Pt(NH_3)_3Cl]_2\cdot[PtCl_4]$.

## 13.7. Устойчивость комплексных соединений в растворах

Мы уже говорили о том, что внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения сильно различаются по устойчивости; частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе.

Эта диссоциация называется первичной, она протекает почти нацело, по типу диссоциации сильных электролитов. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее, и отщепляются лишь в небольшой степени. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название вторичной диссоциации. Например, диссоциацию комплекса $[Ag(NH)_3)_2]Cl$ можно записать так:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \quad \text{первичная диссоциация}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \quad \text{вторичная диссоциация}$$

Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. В этом можно убедиться

на основании следующих реакций. Если на раствор, содержащий комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, подействовать раствором какого-нибудь хлорида, то осадка не образуется, хотя из растворов обычных солей серебра при добавлении хлоридов выделяется осадок хлорида серебра. Очевидно, концентрация ионов серебра в аммиачном растворе слишком мала, чтобы при введении в него даже избытка хлорид-ионов можно было бы достигнуть значения произведения растворимости хлорида серебра ($ПР_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$). Однако после прибавления к раствору комплекса йодида калия выпадает осадок йодида серебра. Это доказывает, что ионы серебра все же имеются в растворе. Как ни мала их концентрация, но она оказывается достаточной для образования осадка, так как произведение растворимости йодида серебра AgI составляет только $1 \cdot 10^{-16}$, т. е. значительно меньше, чем у хлорида серебра. Точно так же при действии сероводорода получается осадок сульфида серебра $Ag_2S$, произведение растворимости которого равно $10^{-51}$.

Уравнение протекающих реакций можно записать так:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \longrightarrow AgI\downarrow + 2NH_3,$$
$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2S \longrightarrow Ag_2S\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4^+.$$

Диссоциация комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, согласно приведенному выше уравнению, может рассматриваться как реакция, обратная их образованию из молекул, более простых ионов и комплексообразователя:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+.$$

Количественной мерой протекания этого процесса слева направо в приведенном уравнении реакции, т. е. мерой склонности комплексообразователя и лигандов образовывать данный комплекс, служит константа равновесия процесса, называемая общей константой образования комплекса:

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}.$$

В общем случае общая *константа образования комплекса* — это константа равновесия реакции комплексообразования:

$$M^{m+} + nL^{k-} \rightleftarrows [ML_n]^{m-nk}.$$

Она равна отношению равновесной концентрации комплекса к произведению равновесных концентраций образующих его частиц в степенях стехиометрических коэффициентов из уравнения реакции

$$\beta_n = \frac{[ML_n^{m-nk}]}{[M^{m+}] \cdot [L^{k-}]^n},$$

где $(m+)$ и $(k-)$ — заряды комплексообразователя и лигандов, соответственно. Общие константы образования для различных комплексных ионов весьма различны и служат мерой прочности комплекса. Общие константы образования, в выражения которых входят концентрации ионов и молекул, называются «концентрационными». Более строгими и не зависящими от концентраций и ионной силы раствора являются общие константы образования, содержащие вместо концентраций активности ионов и молекул. В разбавленных растворах эти два различных выражения констант совпадают друг с другом.

Из приведенной формулы видно, что чем больше концентрация комплекса, тем он устойчивее, тем больше значение общей константы образования. Наиболее устойчивые в растворах комплексные частицы имеют наибольшие константы



образования. Так, среди однотипных соединений

| | $[Ag(NO_2)_2]^-$ | $[Ag(NH_3)_2]^+$ | $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ | $[Ag(CN)_2]^-$ |
|---|---|---|---|---|
| $\beta_2$ | $7{,}7 \cdot 10^2$ | $1{,}5 \cdot 10^7$ | $1 \cdot 10^{13}$ | $1 \cdot 10^{21}$ |

устойчивость комплекса возрастает при переходе от $[Ag(NO_2)_2]^-$ к $[Ag(CN)_2]^-$. Ион $[Ag(CN)_2]^-$ настолько стоек, что даже прибавление йодида калия к раствору комплексной соли не приводит к образованию осадка йодида серебра. Но при действии сероводорода, ввиду ничтожно малого значения произведения растворимости сульфида серебра, все же выпадает осадок сульфида серебра.

До сих пор шла речь об общих константах образования, относящихся к образованию комплекса из комплексообразователя и лигандов. В действительности же в растворах имеет место ступенчатое образование комплекса.

Так, в водном растворе $K_2[PtCl_4]$ присутствуют в различных соотношениях все комплексы, участвующие в равновесиях:

$$[Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^- \overset{K_1}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_3Cl]^+ + H_2O,$$
$$[Pt(H_2O)_3Cl]^+ + Cl^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_2Cl_2] + H_2O,$$
$$[Pt(H_2O)_2Cl_2] + Cl^- \overset{K_3}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)Cl_3]^- + H_2O,$$
$$[Pt(H_2O)Cl_3]^- + Cl^- \overset{K_4}{\rightleftarrows} [PtCl_4]^{2-} + H_2O.$$

Каждое из этих равновесий характеризуется своей *ступенчатой константой образования комплекса* $K_1$, $K_2$ и т. д. По мере замещения молекул воды на хлорид-ионы заряд комплекса становится менее положительным, нейтральным и, наконец, отрицательным. В результате последовательное вхождение новых отрицательно заряженных хлорид-ионов в состав комплекса все в большей степени затрудняется. Поэтому между ступенчатыми константами образования комплекса $[PtCl_4]^{2-}$ имеет место соотношение: $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$.

Такое изменение в значениях последовательных ступенчатых констант образования носит общий характер [5]. Значение общей константы образования равно произведению всех ступенчатых констант:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \ \ldots \ \cdot K_n.$$

Значения общих и ступенчатых констант образования комплексов приводятся в справочной литературе по химии [6]. С помощью этих величин можно предсказать течение реакций между комплексными соединениями: при сильном различии общих констант образования реакция пойдет в сторону образования комплекса с большей константой образования.

Процессы комплексообразования широко используются в аналитической химии. При выборе условий наиболее эффективного разделения ионов исходят из соотношения констант устойчивости образуемых ими комплексных соединений.

Например, катионы $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$ дают устойчивые растворимые аммиакаты, а $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$ менее склонны к комплексообразованию с аммиаком и осаждаются при действии аммиака в виде гидроксидов. Это позволяет разделить действием аммиака эти две группы катионов. Подобного рода соображения могут быть использованы для разделения анионов: так, можно осадить

---

[5] Имеется небольшое число отклонений, вызываемых диспропорционированием или действием дополнительных факторов, приводящих к предпочтительной стабилизации одной из равновесных форм.

[6] В ранее изданной литературе часто приводятся значения констант нестойкости комплекса, являющихся величинами, обратными константам образования (устойчивости).

смесь хлоридов и йодидов в виде AgCl и AgI и далее обработать ее аммиаком — в раствор перейдет только AgCl, а AgI останется в осадке. Для того чтобы растворить AgI, нужно применить лиганд, связывающий ион $Ag^+$ значительно прочнее, например $CN^-$, так как для комплекса $[Ag(CN)_2]^-$ $\beta_2 = 1 \cdot 10^{21}$. В растворе KCN йодид серебра растворяется с образованием $K[Ag(CN)_2]$:

$$AgI + 2KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + KI.$$

Константы образования однотипных комплексов зависят от ряда факторов, и прежде всего от природы центрального атома и лигандов. В комплексах с центральными ионами, обладающими слабой поляризующей способностью, например с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, устойчивость растет по мере увеличения интенсивности электростатического взаимодействия между центральным ионом и лигандами: чем больше заряды центрального иона и лигандов и чем меньше их радиусы, тем выше прочность комплексов. Эти катионы образуют более устойчивые комплексы с лигандами, содержащими элементы малых периодов (кислород, азот) и с ионами $F^-$.

Для другой большой группы комплексообразователей — катионов платиновых металлов, ионов $Hg^{2+}$, $Ag^+$, $Au^{3+}$, у которых поляризующая способность выражена сильно и характер связи центрального атома с лигандами приближается к ковалентному, — наиболее устойчивы комплексы с легко поляризующимися лигандами. К последним относятся, например, ионы $I^-$ и лиганды, содержащие атомы P и S.

## 13.8. Влияние координации на свойства лигандов и центрального атома. Взаимное влияние лигандов

Координация сопряжена с изменением электронной конфигурации лигандов и в результате приводит к изменению их свойств. Это хорошо видно на примере кислотно-основных свойств комплексных соединений. В то время как свободный аммиак обладает в водном растворе основными свойствами, комплекс $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ проявляет свойства кислоты и вступает в обратимую реакцию с щелочью:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} + OH^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H_2O.$$

Причина изменения свойств аммиака заключается в том, что при его координации происходит смещение электронной плотности к положительно заряженному центральному атому. В результате эффективный отрицательный заряд атома азота в молекуле $NH_3$ резко снижается, что и облегчает отщепление протона.

Аналогично ведут себя в поле катионов некоторых переходных металлов и другие полярные или легко поляризующиеся молекулы, способные проявлять протонодонорные свойства — $H_2O$, $NH_2OH$, органические амины. Выступая в качестве лигандов, они способны к отщеплению протона в водных растворах и с точки зрения протонной теории кислот и оснований ведут себя как кислоты. Например, взаимодействие гидратированного иона меди с водой следует записать так:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3OH]^+ + H_3O^+.$$

Это уравнение выражает процесс гидролиза иона меди. Таким образом, гидролиз катионов в водных растворах можно рассматривать как протолиз воды в аквакомплексах.

Если в комплексном соединении одновременно содержатся протонодонорная молекула лиганда (например, $H_2O$, $NH_3$) и молекула того же лиганда, отщепившая протон и способная, следовательно, к его присоединению (например, $OH^-$, $NH_2^-$), то такое комплексное соединение будет амфотерным. Так, комплекс $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}$ в реакции с



щелочью ведет себя как кислота, а в реакции с кислотой — как основание:

$$\underset{\text{кислота}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{основание}}{OH^-} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4(NH_2)_2]^{2+} + H_2O;$$

$$\underset{\text{основание}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{кислота}}{H_3O^+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_6]^{4+} + H_2O.$$

Соединение, содержащее только депротонированные ионы ($OH^-$, $NH_2^-$, $NH_2O^-$ и т. п.), является уже только основанием.

Основные положения теории кислотно-основных свойств комплексных соединений были разработаны А. А. Гринбергом.

Центральный ион также меняет свои свойства в результате комплексообразования, что можно видеть, например, по изменению соответствующего электродного потенциала. Так, стандартный электродный потенциал $\varphi°$ системы $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ в водном растворе равен +0,771 В. Если же взять цианидные комплексы, содержащие железо в степени окисления +2 и +3, то для системы $[Fe(CN)_6]^{3-}|[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\varphi° = +0{,}36$ В, из чего следует, что эта система обладает более слабыми окислительными свойствами, чем система $Fe^{3+}|Fe^{2+}$. В данном, наиболее типичном случае переход от гидратированных ионов к более устойчивым комплексам сопровождается преимущественной стабилизацией комплексного иона, содержащего центральный атом в высшей степени окисления, вследствие чего окислительная способность этого иона ослабляется.

Кроме влияния комплексообразования на свойства лигандов и центрального атома, существует и взаимное влияние лигандов в комплексах. Наиболее ярким его проявлением является **транс**-влияние, открытое И. И. Черняевым.

Суть этого явления заключается в том, что в комплексах, для которых возможны цис- и транс-изомеры, взаимное влияние лигандов наиболее сильно проявляется при их размещении в *транс*-положении по отношению друг к другу.

Некоторые лиганды (их называют *транс*-активными) ослабляют воздействие центрального атома на свойства лиганда, находящегося в транс-положении по отношению к рассматриваемому лиганду, и приближают их к свойствам свободного лиганда. Примером проявления транс-влияния может служить получение изомерных диамминов платины (II). При нагревании тетраамминов платины (II) с концентрированной HCl обычно получаются транс-изомеры, а при действии аммиака на $K_2[PtCl_4]$ — цис-изомеры:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \longrightarrow \underset{\textit{транс}\text{-изомер}}{[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2NH_4Cl$$

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\textit{цис}\text{-изомер}}{[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2KCl$$

Это объясняется большим транс-влиянием иона $Cl^-$ по сравнению с молекулой $NH_3$, что и определяет наиболее лабильный лиганд (обведен) в промежуточно образующихся комплексах:

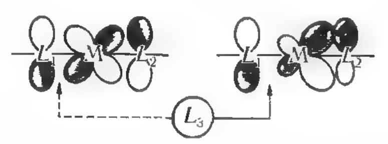
$$\begin{bmatrix} NH_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{bmatrix}^+ + Cl^- \longrightarrow \begin{bmatrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{bmatrix} + NH_3$$

$$\begin{bmatrix} Cl & & \boxed{Cl} \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{bmatrix}^- + NH_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{bmatrix} + Cl^-$$

Кинетические характеристики реакций замещения также служат основанием для оценки транс-влияния лигандов. Лиганды, по их способности ускорять процесс

замещения транс-расположенного лиганда, располагаются в ряд $CN^- > C_2H_4$, $RSO >$ $> CO$, $NO_2^- > SC(NH_2)_2 > R_2S$, $R_3P$, $I^- > Br^- > Cl^- > F^- > NH_3 > OH^- > H_2O$.

Транс-влияние установлено в основном при изучении комплексов Pt (II), но оно проявляется и в комплексах с центральными ионами Pt (IV), Cr (III), Fe (III), Co (III), Au (III), Pd (II), Rh (I) и др. Для каждого элемента в определенной степени окисления существует свой ряд лигандов по транс-влиянию, в основном близкий к приведенному выше. Транс-влияние является электронным эффектом и связано с изменением электронной плотности. Если определенный лиганд $L_2$ сильно притягивает к себе $\pi$-электронную плотность химической связи с центральным атомом, то аналогичная плотность между центральным атомом и лигандом в транс-положении уменьшится. Это можно видеть из схемы взаимодействия, показанной с участием $d$-АО центрального атома:




В результате ослабления $\pi$-связи $M — L_1$ и облегчения доступа лиганда $L_3$ к $\sigma$-связи $M — L_1$ замещение происходит именно в транс-положении к лиганду $L_2$.

# Часть III. Химия элементов

## Глава 14

## $s$-ЭЛЕМЕНТЫ I И II ГРУПП

К $s$-элементам относятся водород, гелий, щелочные и щелочноземельные элементы, а также бериллий и магний. Водород и гелий существенно отличаются по своим физическим и химическим свойствам друг от друга и от остальных $s$-элементов. Это связано с резким отличием электронного строения их атомов от электронного строения атомов остальных $s$-элементов. Свойства водорода удобнее обсуждать при изучении химии $p$-элементов VIIA-подгруппы, а гелия — VIIIA-подгруппы периодической системы. Поэтому в настоящей главе рассмотрим свойства элементов, образующих главные подгруппы I и II групп периодической системы (IA- и IIA-подгруппы).

### 14.1. Общая характеристика $s$-элементов IA- и IIA-подгрупп

Все элементы относятся к активным металлам, поэтому они встречаются в природе исключительно в виде соединений. К широко распространенным относятся натрий, калий, магний и кальций, среднее содержание которых в земной коре находится от 20,9 (Mg) до 36,3 (Ca) кг массы на 1 тонну земной коры.

Электронные конфигурации внешних и предвнешних электронных оболочек атомов $s$-элементов в основном состоянии представлены в табл. 14.1.

*Таблица 14.1. Электронные конфигурации атомов и аналогия свойств элементов*

| Li | $1s^22s^1$ | Отличие свойств | $n =$ | Be | $1s^22s^2$ | Отличие свойств |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Na | | | 2 | Mg | | |
| K | | полные | 3 | Ca | | полные |
| Rb | $(n-1)s^2p^6ns^1$ | электронные | 4 | Sr | $(n-1)s^2p^6ns^2$ | электронные |
| Cs | | аналоги | 5 | Ba | | аналоги |
| Fr | | | 6 | Ra | | |

Все элементы с электронной конфигурацией внешней электронной оболочки атомов ...$ns^1$ и ...$ns^2$ находятся в первой и второй главных подгруппах (или IA- и IIA-подгруппах) периодической системы, соответственно. В этом плане элементы каждой подгруппы являются электронными аналогами, а одинаковое строение внешней электронной оболочки определяет близость свойств элементов. Однако строение предвнешней электронной оболочки атомов, определяющей тонкие различия в свойствах, внутри каждой подгруппы отличается для первых элементов. Элементы второго периода литий и бериллий имеют замкнутую предвнешнюю электронную оболочку $1s^2$, в отличие от остальных элементов IA- и IIA-подгрупп, имеющих $(n-1)s^2p^6$ конфигурацию предвнешней электронной оболочки, где $n$ — главное квантовое число внешней оболочки (номер периода). С учетом строения внешней и предвнешней электронных оболочек все щелочные элементы являются частичными электронными аналогами (совпадает электронная конфигурация $s^1$ внешней оболочки атомов, но отличается строение предвнешней оболочки). Среди щелочных элементов Na, K, Rb, Cs и Fr

являются полными электронными аналогами, так как у атомов этих элементов электронные конфигурации внешней и предвнешней электронных оболочек совпадают $(n-1)s^2p^6ns^1$. Отличие химических свойств этих элементов определяется, в основном, значением $n$. Аналогично выделяют частичные и полные электронные аналоги в подгруппе IIA элементов (табл. 14.1). Так, бериллий и кальций являются частичными электронными аналогами, а кальций и барий — полными. Разделение элементов на группы по электронной аналогии внутри каждой группы элементов полезно при классификации свойств элементов и мы этим приемом будем пользоваться систематически. Восстановительная активность атомов и простых веществ увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента. Это определяется последовательным увеличением главного квантового числа внешней электронной оболочки атомов, приводящего к увеличению радиусов элементов. Особенность поведения лития в водных средах уже рассматривалась при обсуждении общих свойств металлов; она связана с тем, что процесс окисления лития при этом в большей мере, чем для других ионов, стимулируется гидратацией его иона. Способность к комплексообразованию у большинства рассматриваемых элементов выражена слабо. В качестве комплексообразователей в комплексных соединениях невысокой устойчивости выступают ионы лития и бериллия, имеющие самые малые значения радиусов. Координационные числа этих элементов в комплексных соединениях (2 — для $Li^+$ и 4 — для $Be^{2+}$) небольшие, но они увеличиваются с ростом размеров ионов при переходе к более тяжелым элементам. Для иона магния ($Mg^{2+}$) координационное число равно 4 или 6. Однако прочность комплексных соединений остальных элементов в качестве комплексообразователей крайне невысока, что связано с большими значениями их радиусов. По способности образовывать комплексные соединения и по другим свойствам магний проявляет *диагональное* по периодической системе сходство с литием. Диагональное сходство элементов часто наблюдается потому, что переход к следующему периоду сопровождается увеличением главного квантового числа внешней электронной оболочки атома элемента и, как следствие, увеличению радиуса и уменьшению первой энергии ионизации атома. Но переход к следующему элементу вправо по периоду ведет к увеличению заряда ядра и, соответственно, сжатию электронной оболочки и, во многих случаях, повышению первой энергии ионизации атома. Таким образом, переход в периодической системе вниз и вправо от одного элемента к другому как бы оставляет некоторые свойства атома без изменения или изменяет, но немного.

ослабление основных, усиление кислотных свойств → (вдоль одного периода)

| | | (вдоль общей подгруппы) ↓ | | |
|---|---|---|---|---|
| LiOH | средней силы основание | усиление основных, ослабление кислотных свойств | $Be(OH)_2$ | амфотерный гидроксид |
| NaOH | сильное основание | | $Mg(OH)_2$ | средней силы основание |
| KOH | сильное основание | | $Ca(OH)_2$ | сильное основание |
| RbOH | сильное основание | | $Sr(OH)_2$ | сильное основание |
| CsOH | сильное основание | | $Ba(OH)_2$ | сильное основание |
| FrOH | сильное основание | | $Ra(OH)_2$ | сильное основание |

**Схема 14.1.**

*s*-Элементам отвечают гидроксиды состава $Э(OH)_n$, где $n$ равно номеру группы ПС или степени окисления. Для последних наблюдается общая закономерность, имеющая место и для гидроксидов других элементов ПС. Она заключается в том, что при переходе от одного элемента к другому, находящемуся



в том же периоде справа , основные свойства гидроксида убывают, а кислотные усиливаются. При переходе к более тяжелому элементу в той же подгруппе ($n$ — увеличивается), основные свойства гидроксида усиливаются, а кислотные ослабевают (см. схему 14.1).

Так NaOH — сильное основание, а $Mg(OH)_2$, образованный элементом (Mg) того же периода, где располагается Na, но находящимся правее, — основание средней силы. Гидроксиды $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ элементов, находящихся во IIA-подгруппе, обладают амфотерными свойствами, основания средней силы и сильного основания, соответственно.

В первом приближении эту закономерность можно объяснить, рассматривая все химические связи в молекулах гидроксидов как чисто ионные.

На рис. 14.1 схематически изображена часть молекулы гидроксида $Э(OH)_n$, составленная из $n$-зарядного иона $Э^{n+}$, иона кислорода $O^{2-}$ и иона водорода (протона) $H^+$. Диссоциация этой части молекулы на ионы может происходить либо с разрывом связи Э — O (в результате чего отщепляется ион $OH^-$), либо с разрывом связи O — H (что приводит к отщеплению иона $H^+$); в первом случае гидроксид будет проявлять свойства основания, во втором — свойства кислоты.

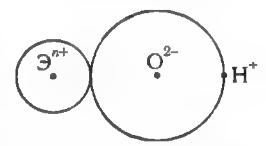


**Рис. 14.1. Ионная схема молекулы гидроксида $Э(OH)_n$.**

Каждый из возможных путей диссоциации гидроксида будет осуществляться тем легче, чем слабее связь между соответствующими ионами. При возрастании степени окисления элемента Э увеличится заряд иона $Э^{n+}$, что усилит его притяжение к иону $O^{2-}$ и тем самым затруднит диссоциацию гидроксида по типу основания. Вместе с тем усилится взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов $Э^{n+}$ и $H^+$, что облегчит диссоциацию по кислотному типу. Таким образом, *с увеличением степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства и ослабевают основные свойства образуемого этим элементом гидроксида.*

Увеличение радиуса иона $Э^{n+}$ при неизменном его заряде приведет к возрастанию расстояний между центром этого иона и центрами ионов $O^{2-}$ и $H^+$. В результате взаимное электростатическое притяжение ионов $Э^{n+}$ и $O^{2-}$ станет более слабым, что облегчит диссоциацию по основному типу; одновременно уменьшится взаимное отталкивание ионов $Э^{n+}$ и $H^+$, так что диссоциация по кислотному типу затруднится. Следовательно, *с возрастанием радиуса иона элемента (при неизменном его заряде) усиливаются основные свойства и ослабляются кислотные свойства образуемого этим элементом гидроксида.*

Разумеется, предположение о чисто ионной природе химических связей в молекулах гидроксидов является весьма грубым. В действительности связь O — H имеет преимущественно ковалентный характер, а связь Э — O можно считать близкой к ионной только для щелочных металлов. Кроме того, изложенная трактовка кислотно-основных свойств гидроксидов не учитывает особенностей взаимодействия ионов $ЭO^-$, $H^+$, $Э^{n+}$ и $OH^-$ с молекулами растворителя (воды). Поэтому рассмотренная схема влияния заряда и размеров иона $Э^{n+}$ на характер диссоциации молекулы $Э(OH)_n$ не может служить основой для количественной оценки кислотно-основных свойств гидроксидов. Однако при сопоставлении кислотно-основных свойств различных гидроксидов, образуемых данным элементом в разных степенях его окисления, или при сопоставлении свойств аналогичных гидроксидов, образуемых элементами одной и той же подгруппы периодической системы, эта схема в большинстве случаев приводит к правильным качественным выводам.

## 14.2. Главная подгруппа первой группы

Металлы главной подгруппы первой группы — *литий, натрий, калий, рубидий, цезий* и *франций* — называются *щелочными элементами*. Это название связано с тем, что гидроксиды двух главных представителей этой группы — натрия и калия — издавна были известны под названием щелочей. Из этих щелочей, подвергая их в расплавленном состоянии электролизу, Г. Дэви в 1807 г. впервые получил свободные калий и натрий.

На внешней электронной оболочке атомы щелочных элементов имеют по одному электрону. На второй снаружи электронной оболочке у атома лития содержатся два электрона, а у атомов остальных щелочных элементов — по восемь электронов. Имея во внешнем электронном слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра, атомы довольно легко отдают этот электрон, т. е. характеризуются низкой энергией ионизации (табл. 14.2). Образующиеся при этом однозарядные положительные ионы имеют устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа (ион лития — структуру атома гелия, ион натрия — атома неона и т. д.). Легкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов: металлические свойства выражены у щелочных элементов особенно резко.

*Таблица 14.2. Некоторые свойства простых веществ щелочных элементов* [1)]

| Строение внешней электронной оболочки атома | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $2s^1$ | $3s^1$ | $4s^1$ | $5s^1$ | $6s^1$ | $7s^1$ |
| Радиус атома, пм*) | 155 | 189 | 236 | 248 | 268 | 280 |
| Энергия ионизации $Э \to Э^+$, эВ | 5,39 | 5,14 | 4,34 | 4,18 | 3,89 | 3,98 |
| Радиус иона $Э^+$, пм | 68 | 98 | 133 | 149 | 165 | 178 |
| Стандартная энтальпия атомизации при 25 °C, кДж на 1 моль атомов | 150,8 | 91,7 | 90,3 | 82,0 | 78,1 | — |
| Плотность, г/см$^3$ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,90 | 2,1—2,4 |
| Температура плавления, °C | 180,5 | 97,9 | 63,5 | 39,3 | 28,5 | $\simeq 20$ |
| Температура кипения, °C | 1340 | 886 | 771 | 690 | 672 | 650 |
| Стандартный электродный потенциал процесса $Э^+ + e^- = Э$, В | −3,045 | −2,714 | −2,925 | −2,925 | +2,923 | — |

*) Здесь и в последующих таблицах части III книги приведены значения атомных радиусов, полученные путем деления на 2 межатомных расстояний в кристаллических структурах с координационным числом 12.

Одинаковое строение не только внешней, но и предпоследней электронной оболочки атомов всех щелочных элементов, кроме лития, обусловливает большое сходство свойств этих элементов. В то же время увеличение заряда ядра и общего числа электронов в атоме при переходе сверху вниз по подгруппе создает некоторые различия в их свойствах. Как и в других группах, эти различия проявляются главным образом в увеличении легкости отдачи валентных электронов и усилении металлических свойств с возрастанием порядкового номера.

**14.2.1.** ***Щелочные элементы в природе. Получение и свойства щелочных элементов.*** Вследствие очень легкой окисляемости щелочные элементы встречаются в природе исключительно в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к распространенным элементам: содержание каждого из них в земной коре равно приблизительно 2% (масс.). Оба металла входят в состав различных минералов и горных пород силикатного типа. Хлорид натрия содержится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во

[1)] Символом Э здесь и далее обозначен атом рассматриваемого элемента.



многих местах земного шара. В верхних слоях этих отложений иногда содержатся довольно значительные количества калия, преимущественно в виде хлорида или двойных солей с натрием и магнием. Однако большие скопления солей калия, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Наиболее важными из них являются соликамские месторождения в России, страссфуртские в Германии и эльзасские — во Франции. Залежи натриевой селитры находятся в Чили. В воде многих озер содержится сода. Наконец, огромные количества сульфата натрия находятся в Туркменском соленом озере бывшего залива-лагуны Кара-Богаз-Гол Каспийского моря.

Значительно меньше, чем натрий и калий, распространены литий, рубидий и цезий. Чаще других встречается литий, но содержащие его минералы редко образуют большие скопления. Рубидий и цезий содержатся в небольших количествах в некоторых литиевых минералах.

Все известные изотопы франция радиоактивны и быстро распадаются.

Натрий и литий получают электролизом расплавов их соединений, калий — восстановлением из расплавов KOH или KCl натрием, рубидий и цезий — восстановлением из их хлоридов кальцием.

Все щелочные элементы кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке с образованием простых веществ — металлов. Поэтому, желая подчеркнуть металлическую природу простого вещества, щелочные элементы часто называют *щелочными металлами*. Они обладают металлическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла сейчас же тускнеет вследствие окисления.

Щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий, самую низкую температуру плавления — франций (см. табл. 14.2).

Приведенные в табл. 14.2 данные показывают, что в большинстве случаев свойства щелочных металлов закономерно изменяются при переходе от лития к цезию. В основе наблюдающихся закономерностей лежит возрастание массы и радиуса атома в подгруппе сверху вниз. Рост массы приводит к возрастанию плотности. Увеличение радиуса обусловливает ослабление сил притяжения между атомами, что объясняет снижение температур плавления и кипения и уменьшение энергии атомизации металлов, а также уменьшение энергии ионизации атомов при переходе от лития к цезию. Однако стандартные электродные потенциалы щелочных металлов изменяются в ряду Li — Cs не монотонно. Причина этого, подробно рассмотренная в разделе 11.3.2, заключается в том, что величины электродных потенциалов связаны с несколькими факторами, различно изменяющимися при переходе от одного элемента подгруппы к другому.

Щелочные металлы принадлежат к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Их высокая химическая активность обусловлена в первую очередь низкими значениями энергии ионизации их атомов — легкостью отдачи ими валентных электронов. При этом энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию (табл. 14.2). Ясно, что восстановительная активность при этом возрастает.

Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом. Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе; литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании. Характерно, что только литий, сгорая, образует нормальный оксид $Li_2O$, остальные же щелочные элементы превращаются в пероксид ($Na_2O_2$) и супероксиды ($KO_2$, $RbO_2$, $CsO_2$).

Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами, особенно с хлором и фтором.

В ряду напряжений щелочные металлы стоят далеко впереди водорода и вытесняют водород из воды; при этом образуются сильные основания, например:

$$2K + 2HOH = 2KOH + H_2\uparrow .$$

Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, щелочные металлы являются самыми энергичными восстановителями. Их восстановительная способность настолько велика, что они могут восстанавливать даже атомы водорода, превращая их в отрицательно заряженные ионы $H^-$. Так, при нагревании щелочных металлов в струе водорода получаются их гидриды, например:

$$2Na + H_2 = 2NaH .$$

Гидриды щелочных металлов имеют ионное строение. Металл входит в их состав в виде катиона, а водород — в виде аниона.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Мало растворимы $LiF$, $Li_2CO_3$, $Li_3PO_4$, $Na[Sb(OH)_6]$, $KClO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $Rb_2[PtCl_6]$, $RbClO_4$ и $CsClO_4$.

Если внести в пламя газовой горелки соль щелочного металла, то она разлагается, и пары освободившегося металла окрашивают пламя в характерный для данного металла цвет. Литий окрашивает пламя в карминово-красный цвет, натрий — в желтый, калий — в фиолетовый, рубидий — в красный, цезий — в голубой. Таким путем можно обнаружить эти элементы в соответствующей пробе.

Щелочные металлы и их соединения широко используются в технике. Литий применяется в ядерной энергетике. В частности, изотоп $^6_3Li$ служит промышленным источником для производства трития, а изотоп $^7_3Li$ используется как теплоноситель в урановых реакторах. Благодаря способности лития легко соединяться с водородом, азотом, кислородом, серой, он применяется в металлургии для удаления следов этих элементов из металлов и сплавов. $LiF$ и $LiCl$ входят в состав флюсов, используемых при плавке металлов и сварке магния и алюминия. Используется литий и его соединения и в качестве топлива для ракет. Смазки, содержащие соединения лития, сохраняют свои свойства при температурах от −60 до +150 °C. Гидроксид лития входит в состав электролита щелочных аккумуляторов (см. разд. 38.4), благодаря чему в 2—3 раза возрастает срок их службы. Применяется литий также в керамической, стекольной и других отраслях химической промышленности. Вообще, по значимости в современной технике этот металл является одним из важнейших редких элементов.

Цезий и рубидий применяются для изготовления фотоэлементов. В этих приборах, преобразующих лучистую энергию в энергию электрического тока и основанных на явлении фотоэлектрического эффекта, используется способность атомов цезия и рубидия отщеплять валентные электроды при действии на металл лучистой энергии.

Однако наибольшее практическое значение имеют натрий, калий и их соединения.

**14.2.2. *Натрий* (*Natrium*).** Металлический натрий получают электролизом расплава хлорида натрия, к которому для снижения температуры плавления добавляют хлорид кальция.

В расплавленном состоянии хлориды натрия и кальция смешиваются неограниченно, а в твердом — нерастворимы друг в друге. В соответствии с этим системе $NaCl$—$CaCl_2$ отвечает простая диаграмма состояния с эвтектикой, подобная изображенной на рис. 12.6. Эвтектическая смесь хлоридов натрия и кальция плавится при 505 °C, что почти на 300 °C ниже, чем температура плавления $NaCl$.



Натрий представляет собой серебристо-белый металл. Он настолько мягок, что легко режется ножом. Вследствие легкой окисляемости на воздухе натрий хранят под слоем керосина.

Важнейшие области применения натрия — это атомная энергетика, металлургия, промышленность органического синтеза. В атомной энергетике натрий и его сплав с калием применяются в качестве жидкометаллических теплоносителей. Сплав натрия с калием, содержащий 77,2% (масс.) калия, находится в жидком состоянии в широком интервале температур (темп. плавл. −12,8 °C), имеет высокий коэффициент теплопередачи и не взаимодействует с большинством конструкционных материалов ни при обычных, ни при повышенных температурах. В металлургии натрийтермическим методом получают ряд тугоплавких металлов, а восстанавливая натрием $KOH$ выделяют калий. Кроме того, натрий используется как добавка, упрочняющая свинцовые сплавы. В промышленности органического синтеза натрий используется при получении многих веществ. Он служит также катализатором при получении некоторых органических полимеров.

С ртутью натрий образует твердый сплав — *амальгаму натрия*, которая иногда используется как более мягкий восстановитель вместо чистого металла.

Важнейшие соединения натрия с кислородом — это оксид натрия $Na_2O$ и пероксид натрия $Na_2O_2$.

*Оксид натрия* $Na_2O$ может быть получен путем пропускания над натрием, нагретым не выше 180 °C, умеренного количества кислорода или нагреванием пероксида натрия с металлическим натрием:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O .$$

Оксид натрия бурно реагирует с водой с образованием гидроксида натрия и выделением большого количества теплоты:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH .$$

*Пероксид натрия* $Na_2O_2$ образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде. В заводских условиях пероксид натрия готовят нагреванием расплавленного натрия в токе воздуха, освобожденного от $CO_2$. Получающийся продукт имеет слабо-желтоватую окраску, обусловленную примесью соединения $NaO_2$, называемого *надперекисью*, или *супероксидом*, натрия.

Пероксид натрия — очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

При осторожном растворении пероксида натрия в холодной воде получается раствор, содержащий гидроксид натрия и пероксид водорода. Взаимодействие пероксида натрия с водой представляет собой гидролиз соли, образованной слабой кислотой — пероксидом водорода — и сильным основанием — $NaOH$:

$$Na_2O_2 + H_2O \rightleftarrows NaHO_2 + NaOH ;$$

$$NaHO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + NaOH$$

или

$$O_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HO_2^- + OH^- ;$$

$$HO_2^- + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + OH^- .$$

Если нагревать полученный раствор, то вследствие разложения пероксида водорода из него выделяется кислород.

При действии на пероксид натрия разбавленных кислот также получается пероксид водорода, например:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$$

или

$$O_2^{2-} + 2H^+ = H_2O_2\,.$$

Пероксид натрия применяется для отбелки тканей, шерсти, шелка и т. п. Важное значение имеет реакция взаимодействия пероксида натрия с диоксидом углерода:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\,.$$

На этой реакции основано применение пероксида натрия для регенерации воздуха в изолированных помещениях.

*Гидроксид натрия* NaOH образует твердые белые, очень гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 322 °C. Ввиду сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и другие органические вещества он называется также *едким натром* («натр» — старое название оксида натрия).

В воде гидроксид натрия растворяется с выделением большого количества теплоты вследствие образования различных гидратов.

Гидроксид натрия следует хранить в хорошо закупоренных сосудах, так как он легко поглощает из воздуха диоксид углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

Основным способом получения гидроксида натрия является электролиз водного раствора хлорида натрия (разд. 38.1). Кроме электролитического способа получения гидроксида натрия, иногда еще применяют более старый способ — кипячение раствора соды с гашеной известью:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH\,.$$

По окончании реакции раствор сливают с осадка карбоната кальция и, выпарив воду, сплавляют полученный гидроксид натрия. Полученный таким образом гидроксид натрия часто называют каустической содой.

Гидроксид натрия — один из важнейших продуктов основной химической промышленности. В больших количествах он потребляется для очистки продуктов переработки нефти; гидроксид натрия широко применяется в мыловаренной, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности, а также при производстве искусственного волокна.

Натрий образует соли со всеми известными кислотами. Важнейшие из них будут описаны при рассмотрении свойств соответствующих кислот. Многие соли натрия образуют кристаллогидраты с довольно большим содержанием кристаллизационной воды (например, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

В организме человека натрий в виде его растворимых солей, главным образом хлорида, фосфата и гидрокарбоната, содержится в основном во внеклеточных жидкостях — плазме крови, лимфе, пищеварительных соках. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне прежде всего за счет хлорида натрия.

**14.2.3. *Калий* (*Kalium*).** По внешнему виду, а также по физическим и химическим свойствам калий очень похож на натрий, но обладает еще большей активностью. Подобно натрию он имеет серебристо-белый цвет, быстро окисляется на воздухе и бурно реагирует с водой с выделением водорода.

*Гидроксид калия*, или *едкое кали*, KOH получается аналогично гидроксиду натрия — электролизом раствора хлорида калия. Хотя действие его такое же, как и гидроксида натрия, но применяется он гораздо реже, ввиду его более высокой стоимости.



Соли калия очень сходны с солями натрия, но обычно выделяются из растворов без кристаллизационной воды.

Калий принадлежит к числу элементов, необходимых в значительном количестве для питания растений. Хотя в почве находится довольно много солей калия, но и уносится его с некоторыми культурными растениями также очень много. Особенно много калия уносят лен, конопля и табак. Поэтому соединения калия вносят в почву в качестве удобрения (см. разд. 39.3).

Подобно натрию, калий образует соли со всеми кислотами. Важнейшие из них будут рассмотрены при описании свойств соответствующих кислот.

Как и натрий, калий содержится во всех тканях организма человека.

## 14.3. Главная подгруппа второй группы

В главную подгруппу II группы входят элементы *бериллий, магний, кальций, стронций, барий* и *радий*. Все эти элементы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. В свободном состоянии они представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими температурами плавления. По плотности все они, кроме радия, относятся к легким металлам. Их важнейшие свойства приведены в табл. 14.3.

Первые два члена рассматриваемой подгруппы занимают в ней несколько особое положение, отличаясь во многих отношениях от остальных четырех элементов. Бериллий по некоторым своим свойствам приближается к алюминию («диагональное сходство»).

Все изотопы последнего элемента подгруппы — радия — радиоактивны. Долгоживущий изотоп $^{226}_{88}Ra$ раньше использовался в радиотерапии; в настоящее время его заменили более дешевыми изотопами других элементов, образующимися в ядерных реакторах.

*Таблица 14.3. Некоторые свойства бериллия, магния, радия и щелочноземельных металлов*

| Строение внешнегй электронной оболочки атома | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $2s^2$ | $3s^2$ | $4s^2$ | $5s^2$ | $6s^2$ | $7s^2$ |
| Радиус атома, пм | 113 | 160 | 197 | 215 | 221 | 235 |
| Энергия ионизации атома | | | | | | |
| $Э \to Э^+$, эВ | 9,32 | 7,65 | 6,11 | 5,69 | 5,21 | 5,28 |
| $Э^+ \to Э^{2+}$, эВ | 18,21 | 15,03 | 11,87 | 11,03 | 10,00 | 10,15 |
| Радиус иона $Э^{2+}$, пм | 34 | 74 | 104 | 120 | 138 | 144 |
| Стандартная энтальпия атомизации при 25 °C, кДж на 1 моль атомов | 320,5 | 150,2 | 192,5 | 164,0 | 175,7 | 130 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,85 | 1,74 | 1,54 | 2,63 | 3,76 | 6 |
| Температура плавления, °C | 1285 | 650 | 842 | 768 | 727 | 991 |
| Температура кипения, °C | 2470 | 1095 | 1495 | 1390 | 1640 | 1500 |
| Стандартный электродный потенциал процесса $Э^{2+} + 2e^- = Э$, В | −1,847 | −2,363 | −2,866 | −2,888 | −2,905 | −2,92 |

На внешней электронной оболочке атомы элементов этой подгруппы имеют два электрона, на второй снаружи оболочке у бериллия находится два электрона, а у остальных элементов — восемь. Два электрона внешней оболочки сравнительно легко отщепляются от атомов, которые превращаются при этом в положительные двухзарядные ионы. Поэтому в отношении химической активности эти элементы лишь немного уступают щелочным элементам. Подобно последним, они довольно быстро окисляются на воздухе и могут вытеснять водород из

воды при комнатной температуре. Однако бериллий и магний взаимодействуют с водой очень медленно, так как образующиеся при этом гидроксиды малорастворимы в воде: покрывая поверхность металла, они затрудняют дальнейшее течение реакции. Остальные четыре металла ввиду лучшей растворимости их гидроксидов реагируют с водой значительно энергичнее.

Входящие в состав главной подгруппы кальций, стронций и барий издавна получили название *щелочноземельных* элементов. Происхождение этого названия связано с тем, что гидроксиды кальция, стронция и бария, так же, как и гидроксиды натрия и калия, обладают щелочными свойствами, оксиды же этих элементов по их тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, носившими прежде общее название *земель*. Простые вещества щелочноземельных элементов — типичные металлы, поэтому их часто называют *щелочноземельными металлами*. При сжигании щелочноземельных металлов всегда получаются оксиды. Пероксиды, поскольку они вообще образуются, гораздо менее стойки, чем пероксиды щелочных металлов.

Оксиды кальция, стронция и бария непосредственно соединяются с водой, образуя гидроксиды. Растворимость последних сильно увеличивается при переходе от кальция к следующим щелочноземельным металлам. В такой же последовательности увеличиваются и основные свойства гидроксидов.

Щелочноземельные металлы могут соединяться с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов (например, $CaH_2$).

Замечательна склонность щелочноземельных металлов соединяться с азотом, возрастающая по мере увеличения их атомной массы. Уже при комнатной температуре щелочноземельные металлы медленно соединяются с азотом, образуя нитриды.

В отличие от солей щелочных металлов, многие из солей щелочноземельных металлов малорастворимы в воде. К таким солям относятся карбонаты, сульфаты, фосфаты и некоторые другие.

**14.3.1.** ***Бериллий*** **(*Beryllium*).** Бериллий мало распространен в земной коре [0,0004% (масс.)]. Он входит в состав некоторых минералов, из которых чаще всего встречается *берилл* $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Некоторые разновидности берилла, окрашенные примесями в различные цвета, относятся к драгоценным камням. Таковы, например, зеленые изумруды, голубовато-зеленые аквамарины.

Металлический бериллий получают электролизом расплавов его соединений, главным образом хлорида бериллия. Электролитом служит расплав, содержащий 50% (масс.) $BeCl_2$ и 50% (масс.) NaCl; использование расплава такого состава позволяет понизить температуру, при которой проводят электролиз, до 300 °C (чистый хлорид бериллия плавится при 440 °C).

Бериллий очень твердый, хрупкий, белый, легкий металл. Он коррозионно стоек вследствие образования на его поверхности оксидной пленки, обладающей защитными свойствами. Вода почти не действует на бериллий; в кислотах же он легко растворяется.

Для бериллия характерно, что в водных растворах щелочей он тоже растворяется; при этом образуются *гидроксобериллаты*:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

тетрагидроксо-
бериллат натрия

Металлический бериллий обладает многими замечательными свойствами. Тонкие пластинки бериллия хорошо пропускают рентгеновские лучи и служат незаменимым материалом для изготовления окошек рентгеновских трубок, через которые лучи выходят наружу. Главной областью применения бериллия являются сплавы, в которые этот металл вводится как легирующая добавка. Кроме бериллиевых бронз, применяются сплавы никеля с 2—4% (масс.) Be, которые по коррозионной стойкости, прочности и упругости сравнимы с высококачественными нержавеющими сталями, а в некоторых отношениях превосходят их. Они применяются для изготовления пружин и хирургических инструментов. Небольшие добавки бериллия к магниевым сплавам повышают их коррозионную стойкость. Такие сплавы, а также сплавы алюминия с бериллием применяются в авиастроении. Бериллий — один из лучших замедлителей и отражателей нейтронов в высокотемпературных ядерных реакторах. В связи с ценными свойствами бериллия производство его быстро растет.



Как уже указывалось, вторая снаружи электронная оболочка атома бериллия построена иначе, чем у остальных элементов подгруппы: она содержит не восемь, а только два электрона. Поэтому, в сравнении с другими элементами подгруппы (см. табл. 14.3), радиус атома, а в особенности иона, бериллия непропорционально мал, энергия его ионизации велика, а кристаллическая решетка очень прочна (характерны высокая температура плавления и большая энтальпия атомизации).

Отличие строения атома бериллия от строения атома магния и щелочноземельных элементов сказывается и на свойствах его соединений. Так, $Be(OH)_2$ — единственное в подгруппе основание, обладающее амфотерными свойствами (см. ниже). Кроме того, для щелочноземельных металлов и магния характерно образование ионных соединений, тогда как атомы бериллия обычно связаны с атомами других элементов скорее ковалентной связью, чем ионной.

По своим химическим свойствам бериллий в значительной степени сходен с алюминием, находящимся в третьем периоде и в третьей группе периодической системы, т. е. правее и ниже бериллия. Это явление *диагонального сходства* мы уже упоминали при сравнении свойств лития и магния, оно наблюдается и у некоторых других элементов. Например, бор по многим химическим свойствам сходен с кремнием.

Молекулы $BeX_2$, например $BeCl_2$, имеют линейное строение, которое наиболее просто и наглядно следует из рассмотрения ее строения методом отталкивания электронных пар валентной оболочки или с привлечением понятия *sp*-гибридизации орбиталей в атоме бериллия (см. разд. 4.5.5 и 4.5.6).

Общее число валентных электронов в молекулах, подобных $BeCl_2$, недостаточно для того, чтобы целиком заполнить внешнюю электронную оболочку атома бериллия. Поэтому такие молекулы называют *электронодефицитными*. Так, в молекуле $BeCl_2$ в наружном слое атома бериллия находятся всего четыре электрона. Поэтому атом бериллия способен быть акцептором электронных пар и образовывать еще две ковалентные связи по донорно-акцепторному способу. В то же время каждый атом хлора, входящий в состав молекулы $BeCl_2$, обладает неподеленными электронными парами и может выступать в качестве их донора. Поэтому при охлаждении газообразного хлорида бериллия между отдельными молекулами $BeCl_2$ возникают новые ковалентные связи в соответствии со схемой 4.8. В итоге, при конденсации хлорида бериллия образуются линейные полимерные цепи, в которых атомы хлора играют роль мостиков, связывающих атомы бериллия. Атомы, выполняющие такую функцию, называются *мостиковыми* атомами. Видно, что ковалентность и координационное число бериллия в твердом $BeCl_2$ равны четырем.

Это значение ковалентности и координационного числа характерно для многих устойчивых соединений бериллия. Так, при взаимодействии $BeF_2$ с фторидами щелочных металлов образуются комплексные *фторобериллаты*, содержащие

ион $BeF_4^{2-}$ , например:

$$BeF_2 + 2KF = K_2[BeF_4].$$

тетрафторобериллат калия

Здесь комплексный ион $[BeF_4]^{2-}$ построен в форме тетраэдра. Тетраэдрическое расположение атомов бериллия и кислорода характерно и для кристаллического оксида бериллия. В водных растворах ион бериллия, по-видимому, находится также в виде тетраэдрических аквакомплексов $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

*Оксид бериллия* BeO — белое, очень тугоплавкое вещество. Применяется в качестве химически устойчивого огнеупорного материала (в реактивных двигателях, для изготовления тиглей, в электротехнике) и как конструкционный материал в ядерных реакторах.

*Гидроксид бериллия* $Be(OH)_2$ имеет ясно выраженный амфотерный характер, чем резко отличается от гидроксидов щелочноземельных металлов. В воде он практически нерастворим, но легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием гидроксобериллатов:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4].$$

Кислотные свойства гидроксида бериллия выражены очень слабо, поэтому в водном растворе бериллаты сильно гидролизуются.

Большинство солей бериллия, в том числе и сульфат, хорошо растворимы в воде, тогда как сульфаты щелочноземельных металлов в воде практически нерастворимы. В водных растворах ионы $Be^{2+}$ подвергаются гидролизу, благодаря чему растворы солей бериллия имеют кислую реакцию.

*Все соединения бериллия токсичны.* В частности, весьма опасно пребывание в атмосфере, содержащей пыль бериллия или его соединений.

**14.3.2. *Магний* (*Magnesium*).** Магний весьма распространен в природе. В больших количествах он встречается в виде карбоната магния, образуя минералы *магнезит* $MgCO_3$ и *доломит* $MgCO_3{\cdot}CaCO_3$. Сульфат и хлорид магния входят в состав калийных минералов — *каинита* $KCl{\cdot}MgSO_4{\cdot}3H_2O$ и *карналлита* $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$. Ион $Mg^{2+}$ содержится в морской воде, сообщая ей горький вкус. Общее количество магния в земной коре составляет около 2% (масс.).

Магний получают главным образом электролитическим методом. Электролизу подвергают расплавы хлорида магния или обезвоженного карналлита.

Магний — серебристо-белый, очень легкий металл. На воздухе он мало изменяется, так как быстро покрывается тонким слоем оксида, защищающим его от дальнейшего окисления.

Хотя магний стоит в ряду напряжений далеко впереди водорода, но, как мы уже говорили, воду он разлагает очень медленно вследствие образования малорастворимого гидроксида магния. В кислотах магний легко растворяется. Щелочи на магний не действуют. При нагревании на воздухе магний сгорает, образуя оксид магния MgO и небольшое количество нитрида магния $Mg_3N_2$.

Главная область применения металлического магния — это получение на его основе различных легких сплавов (см. разд. 32.4).

Чистый магний находит применение в металлургии. Магнийтермическим методом получают некоторые металлы, в частности титан. При производстве некоторых сталей и сплавов цветных металлов магний используется для удаления из них кислорода и серы. Весьма широко применяется магний в промышленности органического синтеза. С его помощью получают многочисленные вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений, а также элементорганические соединения. Смеси порошка магния с окислителями употребляются при изготовлении осветительных и зажигательных ракет.



*Оксид магния* MgO обычно получают путем прокаливания природного магнезита $MgCO_3$. Он представляет собой белый рыхлый порошок, известный под названием *жженой магнезии*. Благодаря высокой температуре плавления (около 3000 °С) оксид магния применяется для приготовления огнеупорных тиглей, труб, кирпичей.

*Гидроксид магния* $Mg(OH)_2$ получается в виде малорастворимого белого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния. В отличие от гидроксида бериллия гидроксид магния обладает только основными свойствами, представляя собой основание средней силы.

*Сульфат магния* $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, или *горькая соль*, содержится в морской воде. В отличие от сульфатов щелочноземельных металлов, хорошо растворим в воде.

*Хлорид магния* $MgCl_2{\cdot}6H_2O$. Образует бесцветные, хорошо растворимые, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Гигроскопичность неочищенной поваренной соли обусловливается примесью к ней незначительных количеств хлорида магния.

*Карбонат магния* $MgCO_3$. Встречается в природе в виде минерала магнезита.

При действии соды на растворимые соли магния получается не средняя соль, а смесь основных карбонатов. Эта смесь применяется в медицине под названием *белой магнезии*.

Важное промышленное значение в качестве вяжущего имеет гидроксид-хлорид магния MgCl(OH) (см. разд. 34.1).

Большое применение находят природные силикаты магния: *тальк* $3MgO\cdot4SiO_2\cdot H_2O$ и особенно *асбест* $CaO\cdot3MgO\cdot4SiO_2$. Последний, благодаря своей огнестойкости, малой теплопроводности и волокнистой структуре, является прекрасным теплоизоляционным материалом.

Соли магния содержатся в небольшом количестве во всякой почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла.

**14.3.3. *Кальций* (*Calcium*).** Кальций принадлежит к числу самых распространенных в природе элементов. В земной коре его содержится приблизительно 3% (масс.). Он встречается в виде многочисленных отложений *известняков* и *мела*, а также *мрамора*, которые представляют собой природные разновидности карбоната кальция $CaCO_3$. В больших количествах встречаются также *гипс* $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, *фосфорит* $Ca_3(PO_4)_2$ и, наконец, различные содержащие кальций силикаты.

Металлический кальций получают, главным образом, электролитическим способом; электролизу обычно подвергают расплав хлорида кальция. Получающийся металл содержит примесь $CaCl_2$. Поэтому его переплавляют, а для получения высокочистого кальция перегоняют; оба процесса проводят в вакууме.

Некоторое количество кальция получают алюминотермическим методом. Разработан также способ получения кальция термической диссоциацией карбида кальция $CaC_2$.

Кальций представляет собой ковкий, довольно твердый белый металл. На воздухе он быстро покрывается слоем оксида, а при нагревании сгорает ярким красноватым пламенем. С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды быстро вытесняет водород, образуя гидроксид. Кальций — очень активный металл, легко соединяющийся с галогенами, серой, азотом и восстанавливающий при нагревании оксиды многих металлов.

Применение металлического кальция связано с его высокой химической активностью. Он используется для восстановления из соединений некоторых металлов, например, урана, хрома, циркония, цезия, рубидия, для удаления из стали и из некоторых других сплавов кислорода, серы, для обезвоживания

органических жидкостей, для поглощения остатков газов в вакуумных приборах. Кроме того, кальций служит легирующим компонентом некоторых свинцовых сплавов.

При нагревании в струе водорода металлический кальций соединяется с водородом, образуя гидрид.

*Гидрид кальция* $CaH_2$ — белое солеобразное вещество, бурно реагирующее с водой с выделением водорода:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow .$$

Ввиду способности выделять большое количество водорода [2] гидрид кальция применяется иногда для получения этого газа. Его используют также в качестве эффективного осушителя, способного отнимать воду даже от кристаллогидратов.

*Оксид кальция* CaO представляет собой белое, очень огнестойкое вещество, плавящееся только при температуре около 2600 °C. В технике оксид кальция называют *негашеной*, или *жженой, известью*. Последнее название указывает на способ ее получения — накаливание, или «обжигание», карбоната кальция (в виде известняка или мела).

Обжигание производят в высоких, так называемых *шахтных* печах. Печь загружают чередующимися слоями топлива и известняка и разжигают снизу. При накаливании карбонат кальция разлагается:

$$CaCO_{3(к)} \rightleftarrows CO_{2(г)} + CaO_{(к)}, \qquad \Delta H = 178 \text{ кДж}.$$

Поскольку концентрации веществ в твердых фазах постоянны, то для константы равновесия этого процесса получим следующее выражение:

$$K = [CO_2].$$

Концентрацию газа можно выражать его парциальным давлением. Поэтому последнее соотношение означает, что равновесие в рассматриваемой системе устанавливается при определенном парциальном давлении диоксида углерода. ***Равновесное парциальное давление газа, получающегося при диссоциации вещества, называется давлением диссоциации этого вещества.*** Давление диссоциации карбоната кальция при различных температурах имеет следующие значения:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура, °C | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| Давление диссоциации, кПа | 0,015 | 0,313 | 3,37 | 22,4 | 103,1 | 361,3 |

Для того чтобы нарушить установившееся равновесие и вызвать образование нового количества оксида кальция, нужно или повысить температуру, или удалить часть образовавшегося диоксида углерода, уменьшив тем самым его парциальное давление. Если при некоторой температуре парциальное давление диоксида углерода поддерживается более низким, чем давление диссоциации, то разложение карбоната кальция идет непрерывно. Поэтому при обжигании извести важную роль играет хорошая вентиляция печи, способствующая удалению $CO_2$ и позволяющая вести разложение при более низкой температуре.

Реакция термического разложения карбоната кальция начинается на наиболее дефектных местах его поверхности. При этом карбонатная группа превращается в диоксид углерода, а атом кислорода остается с кальцием на поверхности. Возникшая на поверхности граница раздела двух фаз: исходной фазы реакции — $CaCO_3$ и конечной фазы — CaO создает еще большую дефектность структуры и теперь служит местом дальнейшего разложения фазы $CaCO_3$. Постепенно возникшие в первоначальный момент термического разложения карбоната кальция зародыши оксида кальция

[2] При взаимодействии 1 кг гидрида кальция с водой образуется около 1000 л водорода.



растут, сливаясь с вновь возникающими. Такие реакции, протекающие через образование и рост зародышей продуктов реакции, называются *топохимическими* [3]. К топохимическим относятся реакции окисления металлов и восстановления их из оксидов, термического разложения других солей, некоторые реакции замещения и окисления.

Если облить жженую известь водой, то вода впитывается пористыми кусками извести и реагирует с ней с выделением значительного количества теплоты. При этом часть воды превращается в пар, а куски извести рассыпаются в рыхлую массу гидроксида кальция:

$$CaO_{(к)} + H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(к)}, \qquad \Delta H = -65 \text{ кДж}.$$

Эта операция носит название *гашения* извести, а образующийся продукт называется в технике *гашеной известью*.

*Гидроксид кальция* $Ca(OH)_2$ — сильное основание, мало растворимое в воде; 1 л воды растворяет при 20 °C всего 1,56 г $Ca(OH)_2$. Насыщенный раствор гидроксида кальция называется *известковой водой* и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро становится мутной вследствие поглощения ею диоксида углерода и образования нерастворимого карбоната кальция.

Гашеную известь широко используют в строительном деле в качестве вяжущего вещества (см. разд. 34.1).

Важнейшие соли кальция будут рассмотрены при описании соответствующих кислот.

Наличие в природной воде растворимых солей кальция и магния обуславливает ее важное техническое свойство — жесткость воды (см. разд. 37.2).

**14.3.4. *Стронций* (*Strontium*). *Барий* (*Barium*).** Стронций и барий встречаются в природе главным образом в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы *целестин* $SrSO_4$, *стронцианит* $SrCO_3$, *барит* $BaSO_4$ и *витерит* $BaCO_3$. Содержание стронция и бария в земной коре соответственно равно 0,04 и 0,05% (масс.), т. е. значительно меньше, чем содержание кальция.

Металлические стронций и барий очень активны, быстро окисляются на воздухе, довольно энергично взаимодействуют с водой (особенно барий) и непосредственно соединяются со многими элементами.

*Оксиды стронция и бария* SrO и BaO сходны с оксидом кальция. Оба металла образуют также пероксиды. Пероксид бария $BaO_2$ получается при нагревании оксида бария на воздухе примерно до 500 °C. При более высокой температуре он снова разлагается на оксид и кислород. Пероксид бария, как и пероксид натрия, используют для беления различных материалов.

*Гидроксиды стронция и бария* $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ представляют собой сильные основания, лучше растворимые в воде, чем гидроксид кальция: один литр воды при 20 °C растворяет 8 г гидроксида стронция и 38 г гидроксида бария. Насыщенный раствор гидроксида бария называется *баритовой водой* и часто применяется в качестве реактива.

*Соли стронция и бария имеют сходство с солями кальция.* Карбонаты и сульфаты $SrCO_3$, $BaCO_3$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ обладают очень малой растворимостью в воде и выпадают из раствора в виде осадков, если ионы стронция и бария встречаются с ионами $CO_3^{2-}$ или $SO_4^{2-}$. Этим пользуются при анализе для отделения стронция и бария от других металлов.

Характерным отличием всех трех металлов друг от друга может служить окраска, сообщаемая их летучими солями несветящему пламени. Соли кальция придают пламени кирпично-красную, соли стронция — малиновую, а соли бария — желтовато-зеленую окраску.

[3] От греческого t'opos — место.

Глава 15

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА $p$-ЭЛЕМЕНТОВ. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

В отличие от $s$-элементов IA- и IIA-подгрупп отдельные $p$-элементы, водород и гелий встречаются в природе в виде простых веществ. К широко распространенным относятся кислород, кремний, алюминий и водород. Обобщенные электронные конфигурации внешних и предвнешних электронных оболочек атомов $p$-элементов представлены в табл. 15.1.

*Таблица 15.1. Обобщенные электронные конфигурации атомов p-элементов и аналогия свойств элементов*

| Количество $p$-электронов ($k$) и символы $p$-элементов | | | | | | Конфигурация электронных оболочек | | Причина отличия свойств элементов в пределах каждой подгруппы и электронные аналоги | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | предвнешней | внешней | $n$ | число электронов предвнешней оболочки | электронные аналоги |
| B | C | N | O | F | Ne | $1s^2$ | $2s^2p^k$ | 2 | 2 | частичный |
| Al | Si | P | S | Cl | Ar | $2s^2p^6$ | $3s^2p^kd^0$ | 3 | 6 | частичный |
| Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | $3s^2p^6d^{10}$ | $4s^2p^kd^0$ | 4 | 18 | полные электронные аналоги |
| In | Sn | Sb | Te | I | Xe | $4s^2p^6d^{10}$ | $5s^2p^kd^0$ | 5 | 18 | |
| Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | $(4f^{14})5s^2p^6d^{10}$ | $6s^2p^kd^0$ | 6 | 18, л. сж., релятив. эфф. | |

Из табл. 15.1 видно, что электронные конфигурации атомов $p$-элементов в пределах каждого периода отличаются заселенностью внешней $p$-подоболочки, изменяющейся от 1 до 6. Это, наряду с изменением заряда ядра атома, является главной причиной изменения свойств элементов, располагающихся в одном периоде. Каждый последующий $p$-элемент периода при увеличении $k$ от 1 до 5 в бóльшей мере проявляет свойства неметалла, а его металлические свойства при этом ослабевают. Электронные конфигурации внешних электронных оболочек всех элементов каждой подгруппы, с точностью до значения $n$, совпадают. Поэтому свойства элементов в пределах каждой подгруппы близки — все они являются аналогами. В пределах каждой главной подгруппы, которые также называются А-подгруппами (IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA), определяющее влияние на свойства элемента оказывает значение $n$. Однако строение предвнешней электронной оболочки атомов элементов в большинстве случаев отличается. Элементы второго периода характеризуются компактной $1s^2$ электронной оболочкой, существенно отличающейся от 8- и 18-электронных оболочек элементов 3-го и 4—6-го периодов, соответственно. Поэтому свойства $p$-элементов второго периода имеют и отличия, причем в отдельных случаях весьма значительные. Причина такого отличия также связана и с тем, что атомы всех остальных периодов на внешней оболочке имеют вакантные $d$-орбитали. Атомы элементов третьего периода также являются лишь частичными электронными аналогами по отношению к остальным элементам своих подгрупп — они имеют 8-электронную





предвнешнюю оболочку. Только атомы элементов 4-го, 5-го и 6-го периодов относятся к полным электронным аналогам, у них совпадают с точностью до значений главных квантовых чисел, внешние и предвнешние электронные оболочки. В подгруппе сходство свойств этих элементов наибольшее. Однако и здесь имеется важное отличие. Все $p$-элементы 6-го периода располагаются после лантана и, таким образом, испытывают лантаноидное сжатие и влияние релятивистского понижения энергии внешних $s$-электронов (см. разд. 3.4 и 3.5). Например, в результате действия данных двух эффектов энергия внешних электронов $s^2$-подоболочки атомов элементов 6-го периода понижается, а это приводит к тому, что характерные положительные степени окисления элементов на 2 меньше, чем для остальных. Большинство $p$-элементов относятся к неметаллам, что и определяет их характерные свойства (см. разд. 11.4).

## 15.1. Элементы главной подгруппы третьей группы

Элементы главной подгруппы третьей группы — *бор, алюминий, галлий, индий и таллий* — характеризуются наличием трех электронов на внешней электронной оболочке атома.

Важнейшие свойства этих элементов приведены в табл. 15.2.

*Таблица 15.2. Некоторые свойства элементов IIIA-подгруппы*

| Строение внешней электронной оболочки атома | B<br>$2s^2p^1$ | Al<br>$3s^33p^1$ | Ga<br>$4s^24p^1$ | In<br>$5s^55p^1$ | Tl<br>$6s^26p^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Радиус атома, пм | 91 | 143 | 139 | 166 | 171 |
| Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ | 8,30 | 5,99 | 6,00 | 5,79 | 6,11 |
| $Э^+ \rightarrow Э^{2+}$, эВ | 25,15 | 18,8 | 20,5 | 18,9 | 20,4 |
| $Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$, эВ | 37,9 | 28,4 | 30,7 | 28,0 | 29,8 |
| Радиус иона $Э^{3+}$, пм | 20 | 57 | 62 | 92 | 105 |
| Стандартная энтальпия атомизации, кДж на 1 моль атомов | 561,6 | 329,1 | 272,9 | 238,1 | 181,0 |
| Плотность г/см$^3$ | 2,34 | 2,70 | 5,90 | 7,31 | 11,85 |
| Температура плавления, °C | 2075 | 660 | 29,8 | 156,4 | 304 |
| Температура кипения, °C | 3700 | 2500 | 2205 | 2000 | 1475 |

Металлические свойства рассматриваемых элементов выражены слабее, чем у соответствующих элементов главных подгрупп второй и особенно первой группы, а у бора преобладают неметаллические свойства. В соединениях они проявляют степень окисления +3. Для последнего элемента подгруппы — таллия — наиболее устойчивы соединения, в которых его степень окисления равна +1.

С увеличением порядкового номера металлические свойства рассматриваемых элементов, как и в других главных подгруппах, заметно усиливаются. Так, оксид бора имеет кислотный характер, оксиды алюминия, галлия и индия — амфотерны, а оксид таллия (III) имеет основной характер.

В практическом отношении наиболее важными из элементов третьей группы являются бор и алюминий.

## 15.2. Бор (Borum)

Бор сравнительно мало распространен в природе; общее содержание его в земной коре составляет около $10^{-3}$% (масс.).

К главным природным соединениям бора относятся борная кислота $H_3BO_3$ и соли борных кислот, из которых наиболее известна бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Хотя бор расположен в третьей группе периодической системы, он по своим свойствам наиболее сходен не с другими элементами этой группы, а с элементом четвертой группы — кремнием. В этом проявляется «диагональное сходство»,

уже отмечавшееся при рассмотрении бериллия и лития. Так, бор, как и кремний, образует слабые кислоты, не проявляющие амфотерных свойств, тогда как $Al(OH)_3$ — амфотерное основание. Соединения бора и кремния с водородом, в отличие от твердого гидрида алюминия, — летучие вещества, самопроизвольно воспламеняющиеся на воздухе. Как и кремний, бор образует соединения с металлами, многие из которых отличаются большой твердостью и высокими температурами плавления.

Свободный бор получают восстановлением борного ангидрида $B_2O_3$ магнием. При этом бор выделяется в виде аморфного порошка, загрязненного примесями. Чистый кристаллический бор получают термическим разложением или восстановлением его галогенидов, а также разложением водородных соединений бора. Он имеет черный цвет и среди простых веществ по твердости уступает только алмазу.

Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: $^{10}_{5}B$ и $^{11}_{5}B$. Первый из них сильно поглощает медленные нейтроны. Поэтому бор и его соединения применяются в ядерной технике. Из них изготовляют регулирующие стержни реакторов, а также используют их в качестве материалов, защищающих от нейтронного облучения.

В металлургии бор применяется как добавка к стали и к некоторым цветным сплавам. Присадка очень небольших количеств бора уменьшает размер зерна, что приводит к улучшению механических свойств сплавов. Применяется также поверхностное насыщение стальных изделий бором — *борирование*, повышающее твердость и стойкость против коррозии.

Вода не действует на бор; концентрированные же серная и азотная кислоты окисляют его в борную кислоту. Например:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow .$$

При комнатной температуре бор соединяется только с фтором, на воздухе он не окисляется. Если нагреть аморфный бор до 700 °С, то он загорается и горит красноватым пламенем, превращаясь в оксид; при этом выделяется большое количество теплоты:

$$4B_{(к)} + 3O_{2(г)} = 2B_2O_{3(к)}, \quad \Delta H = -2508 \text{ кДж}.$$

При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя *бориды*, например, борид магния $Mg_3B_2$. Многие бориды очень тверды и химически устойчивы, причем сохраняют эти свойства при высоких температурах. Для них характерна также тугоплавкость. Например, борид циркония $ZrB_2$ плавится при 3040 °С. Благодаря таким свойствам бориды некоторых металлов применяются для изготовления деталей реактивных двигателей и лопаток газовых турбин.

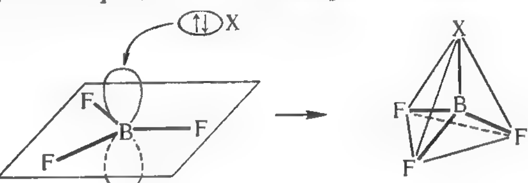
При накаливании смеси бора с углем образуется карбид бора $B_4C$. Это тугоплавкое вещество ($t_{пл} \approx 2350$ °С), обладающее очень высокой твердостью и химической стойкостью. Карбид бора применяется для обработки твердых сплавов; его механические свойства сохраняются при высоких температурах.

С галогенами бор также реагирует при нагревании и образует вещества общей формулы $BГ_3$. В этих соединениях бор образует с галогенами плоские молекулы с углами между связями Г—B—Г, равными 120°. Такая геометрия молекул ожидается при рассмотрении отталкивания электронных пар валентной оболочки (см. разд. 4.5.5) и на основании $sp^2$-гибридизации орбиталей бора (см. разд. 4.5.6).

Галогениды бора, как и другие соединения бора неполимерного строения, являются электронодефицитными. Так, в молекуле трифторида бора при линейной комбинации $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ АО бора и по одной валентной $p$-АО (с одним



неспаренным электроном) каждого атома фтора образуется $4 + 3 = 7$ молекулярных орбиталей. На этих МО попарно располагаются $3 + 3 = 6$ электронов. Таким образом, в молекуле трифторида бора незанятыми остаются $7 - 6/2 = 4$ МО. Одна из МО, перпендикулярная плоскости молекулы, не участвует в связывании с атомами фтора. Но она обладает достаточно низкой энергией за счет релаксации (сжатия в данном случае, см. рис. 4.35 и 4.36) $p$-орбитали бора под действием сильно электроотрицательного фтора. Поэтому размещение на данной МО электронной пары другого атома или иона становится энергетически выгодным, а молекула $BF_3$ может, следовательно, быть акцептором электронной пары. Действительно, $BF_3$ соединяется по донорно-акцепторному способу с водой, аммиаком и другими веществами; известен также комплексный анион $BF_4^-$. Формально данный процесс можно изобразить схемой:




Во всех подобных соединениях ковалентность и координационное число бора равны четырем, а атом бора образует тетраэдрические структуры, определяемые минимумом энергии. Это объясняется отталкиванием 4-х электронных пар валентной оболочки или $sp^3$-гибридизацией атома бора.

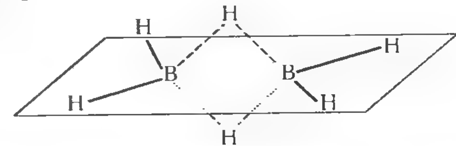
*Бороводороды* (*бораны*). При действии соляной кислоты на борид магния $Mg_3B_2$ получается сложная смесь различных бороводородов. Из этой смеси выделены в чистом виде следующие бороводороды:

| $B_2H_6$; | $B_4H_{10}$; $B_5H_9$; $B_5H_{11}$; $B_6H_{10}$; | $B_{10}H_{14}$ |
|---|---|---|
| газообразный | жидкие | твердый |

Главным продуктом взаимодействия борида магния с соляной кислотой является *тетраборан* $B_4H_{10}$ — летучая жидкость (темп. кип. 18 °С) с очень неприятным запахом, пары которой воспламеняются на воздухе. При хранении тетраборан постепенно разлагается с образованием простейшего из полученных бороводородов — *диборана* $B_2H_6$. Последний представляет собой газ, конденсирующийся в жидкость при −92,5 °С. На воздухе он не загорается, но водой, как и другие бороводороды, тотчас же разлагается с отщеплением водорода и образованием борной кислоты $H_3BO_3$:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2.$$

Атомы бора в молекулах бороводородов связаны друг с другом водородными «мостиками», например:




Штриховой линией и пунктиром на этой схеме показаны трехцентровые связи: здесь общая пара электронов занимает молекулярную орбиталь, охватывающую три атома — «мостиковый» атом водорода и оба атома бора. Такая орбиталь образуется вследствие перекрывания $1s$-орбитали атома водорода с $sp^3$-гибридными орбиталями двух атомов бора (см. рис. 15.1). Четыре «концевых» атома водорода связаны с атомами бора обычными двухцентровыми двухэлектронными связями. Таким образом, из двенадцати валентных электронов,

имеющихся в атомах, составляющих молекулу диборана, восемь участвуют в образовании двухцентровых связей B — H, а четыре образуют две трехцентровые связи B — H — B.

Наибольшее практическое значение имеют кислородные соединения бора.

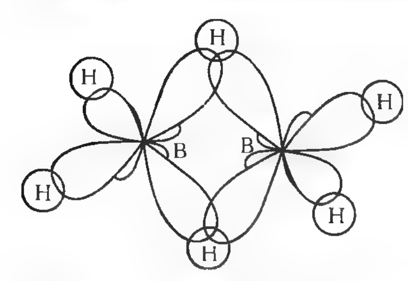



**Рис. 15.1 Перекрывание орбиталей в молекуле диборана.**

*Оксид бора*, или *борный ангидрид*, $B_2O_3$ может быть получен или путем непосредственного соединения бора с кислородом или прокаливанием борной кислоты. Это бесцветная хрупкая стекловидная масса, плавящаяся при температуре около 300 °C. Борный ангидрид очень огнестоек и не восстанавливается углем даже при белом калении. В воде он растворяется с образованием в конечном итоге ортоборной кислоты и выделением теплоты:

$$B_2O_{3(к)} + 3H_2O_{(ж)} = 2H_3BO_{3(р)},$$

$$\Delta H = -76,5 \text{ кДж}.$$

*Ортоборная кислота* $H_3BO_3$ представляет собой белые кристаллы, блестящие чешуйки которых растворяются в горячей воде. В водном растворе ортоборная кислота находится в равновесии с другими кислотами бора:

$$\underset{\text{ортоборная}}{H_3BO_3} \rightleftarrows \underset{\text{метаборная}}{HBO_2} + H_2O\,; \quad 4HBO_2 \rightleftarrows \underset{\text{тетраборная}}{H_2B_4O_7} + H_2O\,;$$

$$H_4B_2O_7 \rightleftarrows 2B_2O_3 + H_2O\,.$$

Форма кислоты, содержащая наибольшее количество молекул воды, называется *ортокислотой*. В случае кислот бора такой кислотой является ее форма $H_3BO_3$. Если в молекуле кислоты содержится на одну молекулу воды меньше, чем в ортокислоте, то такая ее форма называется *метакислотой*. Здесь $HBO_2$ — *метаборная кислота*. Молекула $H_2B_4O_7$ образована четырьмя атомами бора, поэтому она называется *тетраборной* кислотой. Как правило, из различных кислот одного и того же элемента, отличающихся друг от друга степенью гидратации (т. е. количеством связанных молекул воды), наиболее гидратированная форма является наиболее устойчивой в водных растворах. Из приведенных кислот бора наиболее устойчивой в водных растворах является ортоборная кислота. Поэтому в тех случаях, когда в ходе реакции должна получиться какая-либо борная кислота, в водных растворах всегда выделяется ее наиболее устойчивая форма — ортоборная кислота. Например, ортоборная кислота может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3\,.$$

При охлаждении раствора борная кислота выкристаллизовывается, так как в холодной воде она малорастворима.

При кипячении раствора ортоборной кислоты вместе с парами воды отчасти улетучиваются и борные кислоты. Этим объясняется их содержание в водяных парах, выделяющихся из трещин земли в вулканических местностях. При нагревании борные кислоты теряют воду, переходя, в конечном итоге, в борный ангидрид $B_2O_3$.

Ортоборная кислота принадлежит к числу очень слабых кислот (при 20 °C $K_{к1} = 6 \cdot 10^{-10}$; $K_{к2} = 2 \cdot 10^{-13}$; $K_{к3} = 2 \cdot 10^{-14}$). Менее гидратированные ее формы ($HBO_2$, $H_2B_4O_7$) являются также слабыми кислотами, но несколько более сильными, чем ортоборная кислота. Такое правило о большей силе менее гидратированных форм одной и той же кислоты имеет место и в других случаях.



Поэтому из слабых кислот бора несколько более сильной является тетраборная кислота. В результате при попытке нейтрализации водного раствора ортоборной кислоты щелочью получается не ортоборат, а тетраборат щелочного элемента:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O\,.$$

Применяются борные кислоты при приготовлении эмалей и глазурей, в производстве специальных сортов стекла, в бумажном и кожевенном производстве и в качестве дезинфицирующего средства.

Соли борных кислот — *бораты* — большей частью являются производными не ортоборной кислоты $H_3BO_3$, а тетраборной и других более бедных водой борных кислот.

*Декагидрат тетрабората натрия*, или *бура*, образует большие бесцветные прозрачные кристаллы состава $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, которые в сухом воздухе легко выветриваются. Бура получается при взаимодействии борной кислоты с гидроксидом натрия (см. выше). Водные растворы буры вследствие гидролиза обладают сильнощелочной реакцией. Протекающая при этом реакция — противоположная упомянутой реакции получения буры.

При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и плавится. В расплавленном состоянии она растворяет оксиды различных металлов с образованием двойных солей метаборной кислоты, из которых многие окрашены в цвета, характерные для каждого металла. На этом свойстве буры основано ее применение при сварке, резании и паянии металлов. Бура широко применяется в производстве легкоплавкой глазури для фаянсовых и фарфоровых изделий и особенно для чугунной посуды (эмаль). Кроме того, она используется при изготовлении специальных сортов стекла и в качестве удобрения, поскольку бор в малых количествах необходим растениям.

Соединения бора с азотом имеют две полиморфные модификации: алмазо- и графитоподобную. *Графитоподобная модификация* нитрида бора имеет структуру графита (см. рис. 16.2), в которой атомы бора чередуются с атомами азота, как в плоскостях, образуемых шестичленными кольцами, так и в перпендикулярных слоям плоскостях. Он легко расслаивается на чешуйки, маслянистый на ощупь, но, в отличие от графита, бесцветен и неэлектропроводен. На основе данной модификации нитрида бора созданы высококачественные смазывающие материалы для движущихся частей машин и аппаратов (см. разд. 36.2.6). Другой нитрид бора — *алмазоподобный* (см. рис. 16.1), получается из графитоподобного при высоком давлении (7 МПа) и высокой температуре (1380 °C) в виде бесцветных, сверхтвердых и неэлектропроводных кристаллов. Технические названия данного нитрида бора — *эльбор, кубонит, боразол*. Это вещество немного уступает по твердости только алмазу, но значительно превосходит его по термостойкости: выдерживает нагревание на воздухе до 2000 °C, в то время как алмаз сгорает уже при 800 °C. Алмазоподобный нитрид бора используется как сверхтвердый материал для обработки металлов, при буровых работах.

## 15.3. Алюминий (Aluminium)

Алюминий — самый распространенный в земной коре металл. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8% (масс.).

Основным сырьем для производства алюминия служат *бокситы*, содержащие 32—60% *глинозема* $Al_2O_3$. К важнейшим алюминиевым рудам относятся также *алунит* $K_2SO_4 \cdot 2Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и *нефелин* $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Россия располагает запасами алюминиевых руд. Кроме бокситов, месторождения которых имеются на Урале, богатейшим источником алюминия является

нефелин, залегающий совместно с апатитом в Хибинах. Значительные залежи алюминиевого сырья имеются в Сибири.

В настоящее время алюминий в громадных количествах получают из оксида алюминия $Al_2O_3$ методом электролиза (разд. 38.1). Используемый для этого оксид алюминия должен быть достаточно чистым, поскольку из выплавленного алюминия примеси удаляются с большим трудом. Очищенный $Al_2O_3$ получают переработкой природного боксита.

Одинаковое строение внешней электронной оболочки атома бора и алюминия обусловливает сходство в свойствах этих элементов. Так, для алюминия, как и для бора, характерна только степень окисления +3. Однако при переходе от бора к алюминию сильно возрастает радиус атома (от 91 до 143 пм) и, кроме того, появляется еще один промежуточный восьмиэлектронный слой, экранирующий ядро. Все это приводит к ослаблению связи внешних электронов с ядром и к уменьшению энергии ионизации атома (см. табл. 15.2). Поэтому у алюминия металлические свойства выражены гораздо сильнее, чем у бора. Тем не менее химические связи, образуемые алюминием с другими элементами, имеют в основном ковалентный характер.

Другая особенность алюминия (как и галлия, индия и таллия) по сравнению с бором заключается в существовании свободных $d$-подоболочек во внешней электронной оболочке его атома. Благодаря этому координационное число алюминия в его соединениях может равняться не только четырем, как у бора, но и шести.

Соединения алюминия типа $AlЭ_3$, как и аналогичные соединения бора, электронодефицитны: в отдельных молекулах подобных соединений во внешней электронной оболочке атома алюминия находится только шесть электронов. Поэтому здесь атом алюминия способен быть акцептором электронных пар. В частности, для галогенидов алюминия характерно образование димеров, осуществляемое по донорно-акцепторному способу:

$AlCl_3$ $Al_2Cl_6$ $AlCl_3$

пять вакантных $d$-орбиталей атома алюминия

девять неподеленных электронных пар 3-х атомов хлора

занятые МО связей $AlCl_3$

Здесь МО неподеленной электронной пары одного из атомов хлора молекулы $AlCl_3$ (на схеме указана в окружности) взаимодействует с МО, являющейся в основном вакантной $d$-АО атома алюминия другой молекулы $AlCl_3$. Подобные димерные молекулы содержат по два «мостиковых» атома галогена. Пространственное строение $Al_2Cl_6$ показано на рис. 15.2. Галогениды алюминия существуют в виде димерных молекул $Al_2Г_6$ в расплавах и в парах. Однако по традиции их состав обычно выражают в форме $AlГ_3$. Ниже мы тоже будем придерживаться этого способа написания формул галогенидов алюминия.

*Гидрид алюминия* $AlH_3$ — тоже электронодефицитное соединение. Однако атом водорода, в отличие от атомов галогенов в молекулах $AlГ_3$, не имеет неподеленной электронной пары и не может играть роли донора электронов. Поэтому здесь отдельные молекулы $AlH_3$ связываются друг с другом через «мостиковые» атомы водорода трехцентровыми связями, аналогичными связям



в молекулах бороводородов. В результате образуется твердый полимер, состав которого можно выразить формулой $(AlH_3)_n$.

Алюминий — серебристо-белый легкий металл. Он легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы.

При комнатной температуре алюминий не изменяется на воздухе, но лишь потому, что его поверхность покрыта тонкой пленкой оксида, обладающей очень сильным защитным действием. Уничтожение этой пленки, например, путем амальгамирования алюминия, вызывает быстрое окисление металла, сопровождающееся заметным разогреванием.

**Рис. 15.2. Схема пространственного строения молекулы $Al_2Cl_6$:** • — атомы алюминия, ⊙ — атомы хлора.

Стандартный электродный потенциал алюминия равен −1,662 В. Несмотря на столь отрицательное его значение, алюминий, вследствие образования на его поверхности защитной оксидной пленки, не вытесняет водород из воды. Однако амальгамированный алюминий, на котором не образуется плотного слоя оксида, энергично взаимодействует с водой с выделением водорода.

Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. Сильно разбавленная и холодная концентрированная азотная кислота алюминий не растворяет.

При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется, причем образуются *алюминаты* — соли, содержащие алюминий в составе аниона:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4].$$

тетрагидроксоалюминат натрия

Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

Образующийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи, образуя гидроксоалюминат:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4].$$

Удвоив последнее уравнение и сложив его с предыдущим, получим суммарное уравнение растворения алюминия в водном растворе щелочи:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow.$$

Алюминий заметно растворяется в растворах солей, имеющих вследствие их гидролиза кислую или щелочную реакцию, например, в растворе $Na_2CO_3$.

Если порошок алюминия (или тонкую алюминиевую фольгу) сильно нагреть, то он воспламеняется и сгорает ослепительным белым пламенем, образуя оксид алюминия $Al_2O_3$.

Основное применение алюминия — производство сплавов на его основе (см. разд. 32.4). По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после стали и чугуна.

Алюминий — одна из наиболее распространенных добавок в сплавах на основе меди, магния, титана, никеля, цинка, железа.

В виде чистого металла алюминий используется для изготовления химической аппаратуры, электрических проводов, конденсаторов. Хотя электрическая проводимость алюминия меньше, чем у меди (около 60% электрической проводимости меди), но это компенсируется легкостью алюминия, позволяющей делать провода более толстыми: при одинаковой электрической проводимости масса алюминиевого провода вдвое меньше медного.

Важным является применение алюминия для *алитирования*, которое заключается в насыщении поверхности стальных или чугунных изделий алюминием с целью защиты основного материала от окисления при сильном нагревании. В металлургии алюминий применяется для получения кальция, бария, лития и некоторых других металлов методом алюминотермии.

*Оксид алюминия* $Al_2O_3$, называемый также *глиноземом*, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал *корунд*. Корунд обладает очень высокой твердостью. Его прозрачные кристаллы, окрашенные примесями в красный или синий цвет, представляют собой драгоценные камни — рубин и сапфир. Теперь рубины получают искусственно, сплавляя глинозем в электрической печи. Они используются не столько для украшений, сколько для технических целей, например, для изготовления деталей точных приборов, камней в часах и т. п. Кристаллы рубинов, содержащих малую примесь $Cr_2O_3$, применяют в качестве квантовых генераторов — лазеров, создающих направленный пучок монохроматического излучения.

Корунд и его мелкозернистая разновидность, содержащая большое количество примесей, — наждак, применяются как абразивные материалы.

*Гидроксид алюминия* $Al(OH)_3$ выпадает в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы солей алюминия и легко образует коллоидные растворы.

Гидроксид алюминия — типичный амфотерный гидроксид. С кислотами он образует соли, содержащие катион алюминия, со щелочами — алюминаты. При взаимодействии гидроксида алюминия с водными растворами щелочей или при растворении металлического алюминия в растворах щелочей образуются, как уже говорилось выше, *гидроксоалюминаты*, например, $Na[Al(OH)_4]$. При сплавлении же оксида алюминия с соответствующими оксидами или гидроксидами получаются *метаалюминаты* — производные *метаалюминиевой кислоты* $HAlO_2$, например:

$$Al_2O_3 + 2KOH = 2KAlO_2 + H_2O\,.$$

Как соли алюминия, так и алюминаты в растворах сильно гидролизованы. Поэтому соли алюминия и слабых кислот в растворах превращаются в основные соли или подвергаются полному гидролизу. Например, при взаимодействии в растворе какой-либо соли алюминия с $Na_2CO_3$ образуется не карбонат алюминия, а его гидроксид и выделяется диоксид углерода:

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow\,.$$

*Хлорид алюминия* $AlCl_3$. Безводный хлорид алюминия получается при непосредственном взаимодействии хлора с алюминием. Он широко применяется в качестве катализатора при различных органических синтезах. В воде $AlCl_3$ растворяется с выделением большого количества теплоты. При выпаривании раствора происходит гидролиз, выделяется хлороводород и получается гидроксид алюминия. Если выпаривание вести в присутствии избытка соляной кислоты, то можно получить кристаллы состава $AlCl_3{\cdot}6H_2O$.

Химические связи, образуемые атомом алюминия, имеют преимущественно ковалентный характер. Это сказывается на свойствах образуемых им соединений. Так, при нормальном атмосферном давлении безводный хлорид алюминия уже при 180 °C сублимируется, а при высоких давлениях плавится при 193 °C, причем в расплавленном состоянии не проводит электрический ток. Поэтому расплав $AlCl_3$ нельзя использовать для электролитического получения алюминия.

*Октадекагидрат сульфата алюминия* $Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$ получается при действии горячей серной кислоты на оксид алюминия или на каолин. Применяется



для очистки воды (см. раздел 37.2), а также при изготовлении некоторых сортов бумаги.

*Алюмокалиевые квасцы* $K[Al(SO_4)_2]{\cdot}12H_2O$ применяются в больших количествах для дубления кож, а также в красильном деле в качестве протравы для хлопчатобумажных тканей. В последнем случае действие квасцов основано на том, что образующийся вследствие их гидролиза гидроксид алюминия отлагается в волокнах ткани в мелкодисперсном состоянии и, адсорбируя краситель, прочно удерживает его на волокне.

## 15.4. Галлий (Gallium). Индий (Indium). Таллий (Thallium)

Эти элементы принадлежат к числу редких и в сколько-нибудь значительных концентрациях в природе не встречаются. Получают их главным образом из цинковых концентратов после выплавки из них цинка.

В свободном состоянии эти элементы представляют собой серебристо-белые мягкие металлы с низкими температурами плавления. На воздухе они довольно стойки, воду не разлагают, но легко растворяются в кислотах, а галлий и индий — также и в щелочах. Кроме максимальной степени окисления, равной +3, для таллия характерны соединения, где его степень окисления равна +1.

Оксиды и гидроксиды галлия (III) и индия (III) амфотерны; гидроксид же таллия $Tl(OH)_3$ обладает только основными свойствами.

Соединения таллия (I) сходны, с одной стороны, с соединениями щелочных металлов, с другой, — с соединениями серебра. Так, оксид таллия (I) $Tl_2O$ энергично соединяется с водой, образуя гидроксид, отвечающий формуле $TlOH$, — сильное, хорошо растворимое в воде основание.

Большинство солей таллия (I) легко растворяется в воде, но соли галогеноводородов, подобно солям серебра, почти нерастворимы и отличаются светочувствительностью; исключение составляет $TlF$, который, как и $AgF$, хорошо растворим в воде.

Металлическим галлием пользуются, для наполнения кварцевых термометров, служащих для измерения высоких температур. Галлий плавится при 29,8 °C, а закипает только при 2205 °C, так что такие термометры позволяют измерять температуры до 1000 °C и выше, что невозможно при употреблении обычных термометров. Добавлением галлия к алюминию получают сплавы, хорошо поддающиеся горячей обработке; сплавы галлия с золотом применяются в ювелирном и зубопротезном деле.

Индий используется вместо серебра для покрытия рефлекторов; рефлекторы, покрытые индием, со временем не тускнеют, и поэтому их коэффициент отражения остается постоянным. Индий применяется также для покрытия вкладышей подшипников и в качестве одного из компонентов сплава для плавких предохранителей.

В качестве присадок к германию и в виде интерметаллических соединений с мышьяком и с сурьмой галлий и индий применяются в полупроводниковой электронике.

Таллий и его соединения имеют небольшое по объему, но разнообразное применение. Галогениды таллия хорошо пропускают инфракрасные лучи. Поэтому они используются в оптических приборах, работающих в инфракрасной области спектра. Карбонат таллия служит для изготовления стекол с высокой преломляющей способностью. Таллий входит в состав вещества электрода селенового выпрямителя, является активатором многих люминофоров. Сульфид таллия используется в фотоэлементах. Металлический таллий — компонент многих свинцовых сплавов: подшипниковых, кислотоупорных, легкоплавких.

Глава 16

# ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Главную подгруппу четвертой группы периодической системы образуют пять элементов — *углерод, кремний, германий, олово* и *свинец*.

При переходе от углерода к свинцу размеры атомов возрастают. Поэтому следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и неметаллические свойства будут при этом ослабевать, легкость же отдачи электронов — возрастать. Действительно, уже у германия проявляются металлические свойства, а у олова и свинца они преобладают над неметаллическими. Таким образом, только первые два члена описываемой группы являются неметаллами, германий причисляют и к металлам, и к неметаллам, олово и свинец — металлы.

Для элементов рассматриваемой группы характерны степени окисления +2 и +4.

*Таблица 16.1. Некоторые свойства элементов* IVA*-подгруппы*

| Строение внешней электронной оболочки атома | Углерод* | Кремний | Германий | Олово | Свинец |
|---|---|---|---|---|---|
| | $2s^22p^2$ | $3s^23p^2$ | $4s^24p^2$ | $5s^25p^2$ | $6s^26p^2$ |
| Энергия ионизации атома Э→Э$^+$, эВ | 11,26 | 8,15 | 7,90 | 7,34 | 7,42 |
| Радиус атома, пм | 77 | 134 | 139 | 155 | 175 |
| Стандартная энтальпия атомизации при 25 °С, кДж на 1моль атомов | 715,0 | 451,9 | 379,1 | 302,1 | 195,0 |
| Температура плавления, °С | 3750** | 1420*** | 936 | 231,9 | 327,4 |
| Температура кипения, °С | – | 3300 | 2850 | 2620 | 1745 |
| Плотность, г/см$^3$ | Алмаз 3,52 Графит 2,26 | 2,33*** | 5,32 | белое 7,29 серое 5,85 | 11,34 |

* В стандартном состоянии углерод находится в виде графита.
** При давлении 12 МПа.
*** Кристаллический кремний.

Соединения углерода и кремния, в которых степень окисления этих элементов равна +2, немногочисленны и сравнительно мало стойки.

Некоторые свойства элементов главной подгруппы четвертой группы и образуемых ими простых веществ охарактеризованы в табл. 16.1.

## 16.1. Углерод (Carboneum)

**16.1.1.** ***Углерод в природе.*** Углерод находится в природе как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений. Свободный углерод встречается в виде алмаза и графита. Алмазы образуют отдельные кристаллы или небольшого размера сростки, масса которых обычно колеблется от тысячных до десятых долей грамма. Самый большой из найденных алмазов весил 621,2 г. Кристаллы нередко имеют окраску, обусловленную примесями. Крупнейшие месторождения алмазов имеются в Африке (Заир, ЮАР), в Бразилии, в Индии.





Наиболее крупные месторождения графита образовались в результате воздействия высоких температур и давления на каменные угли.

Уголь, тоже состоящий из углерода, получается искусственным путем. Однако в природе есть вещества, близкие по своему составу к углю. Таковы различные виды ископаемого угля, образующие во многих местах земного шара мощные отложения. Некоторые из ископаемых углей содержат до 99% углерода.

Соединения углерода очень распространены. Кроме ископаемого угля, в недрах Земли находятся большие скопления нефти, представляющей сложную смесь различных углеродсодержащих соединений, преимущественно углеводородов. В земной коре встречаются в огромных количествах соли угольной кислоты, особенно карбонат кальция. В воздухе всегда имеется диоксид углерода. Наконец, растительные и животные организмы состоят из веществ, в образовании которых главное участие принимает углерод. Таким образом, этот элемент — один из распространенных на Земле, хотя общее его содержание в земной коре составляет всего около 0,1% (масс.).

По многочисленности и разнообразию своих соединений углерод занимает среди других элементов совершенно особое положение. Число изученных соединений углерода оценивают в настоящее время примерно в десять миллионов, тогда как соединения всех остальных элементов, вместе взятые, исчисляются лишь сотнями тысяч.

Многообразие соединений углерода объясняется способностью его атомов связываться между собой с образованием длинных цепей или колец (см. гл. 29).

**16.1.2.** ***Аллотропические модификации углерода.*** В свободном состоянии углерод известен в виде алмаза, кристаллизующегося в кубической системе, графита, принадлежащего к гексагональной системе, карбина и фуллеренов. Такие формы его, как древесный уголь, кокс, сажа, имеют неупорядоченную структуру.

*Алмаз* — бесцветное, прозрачное вещество, чрезвычайно сильно преломляющее лучи света. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке. При этом одна половина атомов располагается в вершинах и центрах граней одного куба, а другая — в вершинах и центрах граней другого куба, смещенного относительно первого в направлении его пространственной диагонали. Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии $sp^3$-гибридизации и образуют трехмерную тетраэдрическую сетку, в которой они связаны друг с другом ковалентными связями[1]. Расстояние между атомами в тетраэдрах равно 154 пм. Структура алмаза показана на рис. 16.1.

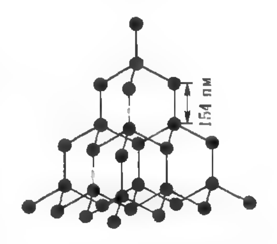


**Рис. 16.1. Структура алмаза.**

Из всех простых веществ алмаз имеет максимальное число атомов, приходящихся на единицу объема, — атомы углерода «упакованы» в алмазе очень плотно. С этим, а также с большой прочностью связи в углеродных тетраэдрах связано то, что по твердости алмаз превосходит все известные вещества. Поэтому его широко применяют в промышленности; почти 80% добываемых алмазов используются для технических целей. Его используют для обработки различных твердых материалов, для бурения горных пород. Будучи весьма твердым, алмаз в то же время хрупок. Получающийся при измельчении алмаза порошок служит для шлифовки драгоценных камней и самих алмазов. Должным образом

[1] Подобное тетраэдрическое расположение связей, образуемых атомом углерода, характерно также для предельных углеводородов и их производных (см. гл. 29).

отшлифованные прозрачные алмазы называются *бриллиантами*. По электрическим свойствам алмаз — изолятор.

Ввиду большой ценности алмазов их получают искусственным путем из графита. Для этого применяют очень высокое давление (порядка $10^{10}$ Па) и длительный нагрев при температуре около 3000 °С. Нитевидные кристаллы алмаза получают при обычном давлении. Нитевидные кристаллы, или «усы», имеют структуру, практически лишенную дефектов, и обладают очень высокой прочностью.

При прокаливании в кислороде алмаз сгорает, образуя диоксид углерода. Если сильно нагреть алмаз без доступа воздуха, то он превращается в графит.

*Графит* представляет собой темно-серые кристаллы со слабым металлическим блеском. Он имеет слоистую решетку. Все атомы углерода находятся здесь в состоянии $sp^2$-гибридизации: каждый из них образует три ковалентные σ-связи с соседними атомами, причем углы между направлениями связей равны 120°. В результате возникает плоская сетка, составленная из правильных шестиугольников, в вершинах которых находятся ядра атомов углерода; расстояние между соседними ядрами составляет около 142 пм.

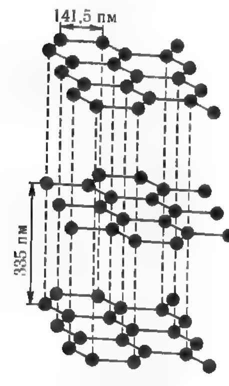


**Рис. 16.2. Структура графита.**

В образовании σ-связей участвуют три электрона каждого атома углерода. Четвертый электрон внешней оболочки занимает 2*p*-орбиталь, не участвующую в гибридизации. Такие негибридные электронные облака атомов углерода ориентированы перпендикулярно плоскости слоя и, перекрываясь друг с другом, образуют делокализованные π-связи [2]). Структура графита показана на рис. 16.2.

Соседние слои атомов углерода в кристалле графита находятся на довольно большом расстоянии друг от друга (335 пм); это указывает на малую прочность связи между атомами углерода, расположенными в разных слоях. Соседние слои связаны между собой в основном силами Ван-дер-Ваальса, но частично связь имеет металлический характер, т. е. обусловлена «обобществлением» электронов всеми атомами кристалла. Этим объясняется сравнительно высокая электрическая проводимость и теплопроводность графита не только в направлении слоев, но и в перпендикулярном к ним направлении.

Рассмотренная структура графита обусловливает сильную анизотропию его свойств. Так, теплопроводность графита в направлении плоскости слоев равна 4,0 Дж/(см · с · К), а в перпендикулярном направлении составляет 0,79 Дж/(см · с · К). Электрическое сопротивление графита в направлении слоев в $10^4$ раз меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Отдельные слои атомов в кристалле графита, связанные между собой сравнительно слабо, легко отделяются друг от друга. Этим объясняется малая механическая прочность графита. Если провести куском графита по бумаге, то мельчайшие кристаллики графита, имеющие вид чешуек, прилипают к бумаге, оставляя на ней серую черту. На этом основано применение графита для изготовления карандашей.

На воздухе графит не загорается даже при сильном накаливании, но легко сгорает в чистом кислороде, превращаясь в диоксид углерода.

Благодаря электрической проводимости графит применяется для изготовления электродов. Из смеси графита с глиной делают огнеупорные тигли для

[2]) Аналогично образуются σ- и π-связи в молекуле бензола. Подробнее эта система связей будет рассмотрена в гл. 29.



плавления металлов. Смешанный с маслом графит служит прекрасным смазочным средством, так как чешуйки его, заполняя неровности материала, создают гладкую поверхность, облегчающую скольжение. Графит применяют также в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Кроме природного, в промышленности находит применение искусственный графит. Его получают главным образом из лучших сортов каменного угля. Превращение происходит при температурах около 3000 °С в электрических печах без доступа воздуха. На основе естественного и, особенно, искусственного графита изготовляют материалы, применяемые в химической промышленности. Благодаря их высокой химической стойкости они используются для футеровки, изготовления труб и др.

Графит термодинамически устойчив в широком интервале температур и давлений, в частности при обычных условиях. В связи с этим при расчетах термодинамических величин в качестве стандартного состояния углерода принимается графит. Алмаз термодинамически устойчив лишь при высоких давлениях (выше $10^9$ Па). Однако скорость превращения алмаза в графит становится заметной лишь при температурах выше 1000 °С; при 1750 °С превращение алмаза в графит происходит быстро.

*Карбин* впервые был получен синтетически, но позднее обнаружен и в природе. Это черный мелкокристаллический порошок, относящийся к наиболее стабильной форме углерода. По электрическим свойствам карбин является полупроводником, его электрическое сопротивление при облучении светом резко уменьшается. Различают α-карбин и β-карбин. Первая аллотропная модификация карбина представляет собой линейную полимерную цепь из ацетиленовых фрагментов (полиин):

$$-C\equiv C-C\equiv C-$$

Вторая — также линейный полимер, но с цепью двоекратно связанных атомов углерода:

$$-C{=}C{=}C{=}C-$$

При сильном нагревании без доступа воздуха карбин превращается в графит.

Четвертой аллотропной формой углерода является молекулярный углерод — *фуллерены*. Молекулы фуллеренов представляет собой замкнутые сфероидальные поверхности, содержащие 60, 70, 76, 84 и др. атомов углерода. Самыми устойчивыми фуллеренами являются $C_{60}$ и $C_{70}$. Структуры этих молекул представлены на рис. 16.3.

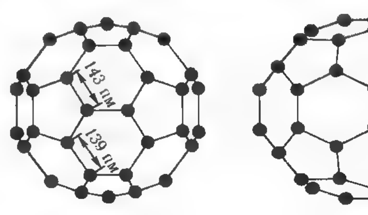


**Рис. 16.3. Структуры молекул фуллеренов $C_{60}$ и $C_{70}$.**

Простейший из фуллеренов — $C_{60}$, называемый фуллеритом, имеет радиус 357 пм. Внутри молекула полая. Она построена из 20 неправильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, образованных атомами углерода. Каждый атом углерода связан с тремя другими. Длина связи между атомами углерода, входящих в пятичленный цикл, составляет 143 пм. Длина связи между двумя атомами углерода, принадлежащих сразу двум шестиугольникам, меньше и составляет 139 пм. По внешнему виду фуллерит представляет собой твердое вещество черного цвета с гранецентрированной кубической решеткой. Плотность (1,7 г/см³) ниже плотности графита (2,3 г/см³) и алмаза (3,5 г/см³). В отличие от остальных аллотропных модификаций углерода фуллерит хорошо растворим в неполярных растворителях, его раствор в

толуоле красного цвета. На свету медленно разлагается. По электрическим свойствам, как и карбин, занимает промежуточное положение между графитом и алмазом, являясь полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ. Поэтому уже при облучении видимым светом появляется фотопроводимость фуллерита, что позволило с его использованием получить один из лучших органических фотопроводящих материалов. Фуллерит окисляется с образованием CO и $CO_2$. Уникальным свойством фуллеренов является их способность размещать внутри своей молекулярной кристаллической решетки атомы различных элементов, молекулярный водород. Это открывает большие перспективы по использованию фуллеренов для создания новых магнитных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи, аккумуляторов высокой емкости. в медицине. Во внутренней полости углеродной оболочки фуллеренов имеется место для размещения атомов, молекул, их ионов, радикалов с образованием класса *соединений с топологической связью*.

К топологическим относятся связи, обусловленные наличием такой структуры соединения, которая сохраняется при любых деформациях его молекулы, но исчезает при разрыве одной или нескольких химических связей. В фуллеренах такая связь условно может быть изображена в виде частицы A, находящейся внутри углеродной оболочки: Ⓐ.

Частица A не может покинуть сфероидальную оболочку окружающих ее атомов по пространственным причинам. Другим примером соединений с топологической связью являются *катенаны*, образованные замкнутыми, например, углеводородными цепочками: ⚭. Клатраты, обсуждавшиеся в разд. 7.1.4, также относятся к соединениям с топологической связью.



**Рис. 16.4. Прибор для демонстрации поглощения аммиака углем.**

Фуллерены получают испарением графита в электрической дуге в вакууме. В природном минерале шунгит содержится до 0,1% (масс.) фуллеренов. В Карелии запасы такого минерала составляют многие миллионы тонн.

*«Аморфный» углерод (уголь).* При нагревании углеродсодержащих соединений без доступа воздуха из них выделяется черная масса, называемая «аморфным» углеродом или просто углем. Такой углерод состоит из мельчайших кристалликов с разупорядоченной структурой графита. Уголь растворяется во многих расплавленных металлах, например в железе, никеле, платине. Плотность угля колеблется от 1,8 до 2,1 г/см$^3$.

Угли существенно различаются по своим свойствам в зависимости от вещества, из которого они получены, и способа получения. Кроме того, они всегда содержат примеси, сильно влияющие на их свойства. Важнейшие технические сорта угля: *кокс, древесный уголь, костяной уголь* и *сажа*.

*Кокс* получается при сухой перегонке каменного угля. Применяется он главным образом в металлургии при выплавке металлов из руд.

*Древесный уголь* получается при нагревании дерева без доступа воздуха. При этом улавливают ценные продукты сухой перегонки — метиловый спирт, уксусную кислоту и др. Древесный уголь применяется в металлургической промышленности, в кузнечном деле.

Благодаря пористому строению, древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью.

Чтобы наблюдать адсорбцию газов углем, произведем следующий опыт. Наполним аммиаком стеклянный цилиндр и опустим открытый конец его в чашку с ртутью (рис. 16.4). Затем, прокалив на горелке кусочек древесного угля, погрузим его в ртуть и подведем под отверстие цилиндра с аммиаком. Уголь всплывает на поверхность ртути в цилиндре, и ртуть сейчас же начинает подниматься вверх вследствие поглощения аммиака углем.



Особенно хорошо поглощают газы *активные угли*. Они применяются для поглощения паров летучих жидкостей из воздуха и газовых смесей, в противогазах, а также в качестве катализатора в некоторых химических производствах.

Уголь обладает способностью адсорбировать не только газы, но и растворенные вещества.

*Костяной уголь* получается путем обугливания обезжиренных костей. Он содержит от 7 до 11 % углерода, около 80% фосфата кальция и другие соли. Костяной уголь отличается очень большой поглотительной способностью, особенно по отношению к органическим красителям, и служит для удаления из растворов различных красящих веществ.

*Сажа* представляет собой наиболее чистый «аморфный» углерод. В промышленности ее получают термическим разложением метана, а также сжиганием при недостаточном доступе воздуха смолы, скипидара и других богатых углеродом веществ. Сажа применяется в качестве черной краски (тушь, типографская краска), а также в производстве резины как ее составная часть.

**16.1.3. *Химические свойства углерода.*** Углерод является типичным неметаллом (см. разд. 11.4). При низких температурах и уголь, и графит и, в особенности, алмаз инертны. При нагревании их активность увеличивается: уголь легко соединяется с кислородом и служит хорошим восстановителем. Важнейший процесс металлургии — выплавка металлов из руд — осуществляется путем восстановления оксидов металлов углем (или монооксидом углерода).

С кислородом углерод образует *диоксид углерода* $CO_2$, часто называемый также углекислым газом, и оксид углерода (II), или монооксид углерода, CO.

При очень высоких температурах углерод соединяется с водородом, серой, кремнием, бором и многими металлами; уголь вступает в реакции легче, чем графит и тем более алмаз.

Соединения углерода с металлами и другими элементами, которые по отношению к углероду являются электроположительными, называются карбидами (см. разд. 12.1). Их получают прокаливанием металлов или их оксидов с углем.

**16.1.4. *Диоксид углерода. Угольная кислота.*** Диоксид углерода $CO_2$ постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растительных и животных остатков, дыхание, сжигание топлива). В больших количествах он выделяется из вулканических трещин и из вод минеральных источников.

В лабораториях диоксид углерода обычно получают, действуя на мрамор $CaCO_3$ соляной кислотой в аппарате Киппа:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow .$$

В промышленности большие количества диоксида углерода получают при обжиге известняка:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow .$$

Диоксид углерода при обычных условиях — бесцветный газ, примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха, благодаря чему его можно переливать, как жидкость, из одного сосуда в другой. Масса 1 л $CO_2$ при нормальных условиях составляет 1,98 г. Растворимость диоксида углерода в воде невелика: 1 объем воды при 20 °C растворяет 0,88 объема $CO_2$, а при 0 °C — 1,7 объема. Применяется диоксид углерода при получении соды по аммиачно-хлоридному способу, для синтеза

карбамида, для получения солей угольной кислоты, а также для газирования фруктовых и минеральных вод и других напитков.

Под давлением около 0,6 МПа диоксид углерода при комнатной температуре превращается в жидкость. Жидкий диоксид углерода хранят в стальных баллонах. При быстром выливании его из баллона поглощается вследствие испарения так много теплоты, что $CO_2$ превращается в твердую белую снегообразную массу, которая не плавясь, сублимируется при $-78{,}5\,^\circ C$. Твердый диоксид углерода под названием «сухой лед» применяется для охлаждения скоропортящихся продуктов, для производства и сохранения мороженого, а также во многих других случаях, когда требуется получение низкой температуры.

Раствор $CO_2$ в воде имеет кисловатый вкус и обладает слабокислой реакцией, обусловленной присутствием в растворе небольших количеств угольной кислоты $H_2CO_3$, образующейся в результате обратимой реакции:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3\,.$$

Таким образом, диоксид углерода является ангидридом угольной кислоты. Равновесие последней реакции сильно сдвинуто влево, лишь очень небольшое количество растворенного $CO_2$ превращается в угольную кислоту.

*Угольная кислота* $H_2CO_3$ может существовать только в водном растворе. При нагревании раствора диоксид углерода улетучивается, равновесие образования $H_2CO_3$ смещается влево, и в конце концов остается чистая вода.

Угольная кислота очень слабая. В растворе она диссоциирует главным образом на ионы $H^+$ и $HCO_3^-$ и лишь в ничтожном количестве образует ионы $CO_3^{2-}$:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}.$$

Константа кислотности угольной кислоты по первой ступени, учитывающая равновесие ионов со всем количеством диоксида углерода в растворе (как в форме $CO_2$, так и в виде угольной кислоты), выражается соотношением:

$$K_{к1} = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2 + H_2CO_3] = 4{,}5 \cdot 10^{-7}.$$

Константа кислотности по второй ступени:

$$K_{к2} = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4{,}7 \cdot 10^{-11}.$$

Как двухосновная кислота, угольная кислота образует два ряда солей — средние и кислые; средние соли называются *карбонатами*, кислые — *гидрокарбонатами*.

*Соли угольной кислоты* могут быть получены или действием диоксида углерода на щелочи, или путем обменных реакций между растворимыми солями угольной кислоты и солями других кислот. Например:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3\,;$$

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O\,;$$

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl\,.$$

Со слабыми основаниями угольная кислота в большинстве случаев дает только основные соли, примером которых может служить дигидроксид-карбонат димеди $Cu_2(CO_3)(OH)_2$. Встречающийся в природе минерал такого состава называется *малахитом*.

При действии кислот, даже таких слабых, как уксусная, все карбонаты разлагаются с выделением диоксида углерода. Этой реакцией часто пользуются для обнаружения карбонатов по характерному шипению выделяющегося $CO_2$.



При нагревании все карбонаты, кроме солей щелочных металлов, разлагаются с выделением $CO_2$. Продуктами разложения в большинстве случаев являются оксиды соответствующих металлов, например:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow\,;$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow\,.$$

Гидрокарбонаты щелочных металлов при нагревании переходят в карбонаты:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\,.$$

Большинство гидрокарбонатов, а также карбонаты калия, натрия, рубидия, цезия и аммония растворимы в воде; карбонаты других металлов в воде нерастворимы.

Растворы карбонатов щелочных металлов вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

или

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-.$$

Из солей угольной кислоты в природе чрезвычайно распространен карбонат кальция $CaCO_3$. Он встречается в виде известняка, мела, мрамора.

Карбонат кальция нерастворим в воде. Поэтому *известковая вода* (раствор гидроксида кальция) при пропускании через нее диоксида углерода мутнеет:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O\,.$$

Однако, если пропускать $CO_2$ через известковую воду долгое время, то мутная вначале жидкость постепенно светлеет и наконец становится совершенно прозрачной. Растворение происходит вследствие образования кислой соли — гидрокарбоната кальция:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2\,.$$

Гидрокарбонат кальция — вещество непрочное. При кипячении раствора или продолжительном его стоянии на воздухе гидрокарбонат разлагается с выделением $CO_2$ и образованием средней соли.

Растворимостью гидрокарбонатов в воде объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе. Почвенные и грунтовые воды, содержащие $CO_2$, просачиваясь сквозь почву и особенно сквозь пласты известняка, растворяют карбонат кальция и уносят его с собой в виде гидрокарбоната в ручьи, реки и моря. Оттуда он попадает в организмы морских животных и идет на построение их скелетов или, выделяя диоксид углерода, снова превращается в карбонат кальция и отлагается в виде пластов.

Кроме карбоната кальция, в природе встречается в больших количествах карбонат магния $MgCO_3$, известный под названием *магнезита*. Карбонат магния, как и карбонат кальция, легко растворяется в воде, содержащей $CO_2$, переходя в растворимый гидрокарбонат.

Некоторые карбонаты являются ценными рудами и служат для получения металлов (например, шпатовый железняк $FeCO_3$, галмей $ZnCO_3$).

*Карбонат натрия*, или *сода*, $Na_2CO_3$. В виде кристаллогидрата сода отвечает формуле $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Однако этот кристаллогидрат легко выветривается — теряет часть кристаллизационной воды.

Сода — один из главных продуктов основной химической промышленности. Она в больших количествах потребляется стекольной, мыловаренной, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтяной и другими отраслями промышленности,

а также служит для получения различных солей натрия. Применяется сода и в быту, главным образом как моющее средство.

В настоящее время соду получают в промышленности *аммиачно-хлоридным способом*, основанным на образовании гидрокарбоната натрия при реакции между хлоридом натрия и гидрокарбонатом аммония в водном растворе.

Концентрированный раствор хлорида натрия насыщают аммиаком, а затем пропускают в него под давлением диоксид углерода, получаемый обжигом известняка. При взаимодействии аммиака, диоксида углерода и воды образуется гидрокарбонат аммония

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3,$$

который, вступая в обменную реакцию с хлоридом натрия, образует хлорид аммония и гидрокарбонат натрия:

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl\,.$$

Гидрокарбонат натрия сравнительно мало растворим в холодной воде и выделяется в виде осадка, который отфильтровывают.

При прокаливании гидрокарбонат натрия разлагается на карбонат, воду и диоксид углерода, вновь поступающий в производство:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\,.$$

Нагревая раствор, содержащий хлорид аммония, с гашеной известью, выделяют аммиак

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O,$$

который также возвращается в производство.

Таким образом, единственным отходом производства является хлорид кальция, остающийся в растворе после выделения аммиака и имеющий ограниченное применение.

Полученный по аммиачно-хлоридному способу карбонат натрия не содержит кристаллизационной воды и называется *кальцинированной содой*.

Часть гидрокарбоната натрия используется без дальнейший переработки. Например, под названием *питьевой*, или *двууглекислой соды* он применяется в медицине, в хлебопечении, в пищевой промышленности.

*Карбонат калия*, или *поташ*, $K_2CO_3$ представляет собой белый порошок, расплывающийся во влажном воздухе и хорошо растворимый в воде. Применяется он для получения мыла, при изготовлении тугоплавкого стекла, в фотографии. Поташ получают действием диоксида углерода на раствор гидроксида калия, образующийся при электролизе раствора хлорида калия:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O\,.$$

Важное в практическом отношении соединение — *карбамид*, или *мочевина*, $CO(NH_2)_2$, — получается взаимодействием диоксида углерода с аммиаком под давлением:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O\,.$$

Этот способ получения карбамида был открыт в 1870 г А. И. Базаровым.

Карбамид представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Он используется в сельском хозяйстве в качестве высококонцентрированного азотного удобрения и как добавка к корму жвачных животных. На основе карбамида получают дешевые пластические массы, так называемые *карбамидные пластики*. Он служит также исходным материалом для получения многих органических веществ и лекарственных препаратов. Некоторые производные карбамида обладают гербицидными свойствами — они применяются для борьбы с сорняками.



**16.1.5. *Оксид углерода* (II).** *Оксид углерода* (II), или *монооксид углерода*, CO — бесцветный ядовитый газ, конденсирующийся в жидкость только при −192 °C и затвердевающий при −205 °C. В воде оксид углерода растворим очень мало и не вступает с ней в химическое взаимодействие.

Электронное строение молекулы CO рассмотрено в разд. 4.5.1 и 4.5.3. В молекуле образуется тройная связь высокой прочности.

Реакция образования оксида углерода (II) из простых веществ описывается уравнением:

$$C_{(к)} + {}^1\!/_2O_{2(г)} = CO_{(г)}\uparrow\,.$$

Изменение стандартной энергии Гиббса в этой реакции равно −137 кДж, однако соответствующее значение в реакции

$$C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(к)}\uparrow$$

гораздо более отрицательно (−394 кДж). Поэтому при невысоких температурах уголь сгорает до $CO_2$, а оксид углерода, даже при недостатке кислорода, почти не образуется. Иначе обстоит дело при повышении температуры. По достижении 400—500 °C начинает протекать реакция между углем и образовавшимся диоксидом углерода:

$$C_{(к)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}\uparrow\,.$$

Эта реакция эндотермична и при 298 K изменение стандартной энергии Гиббса при ее протекании положительно (+240 кДж). Однако в ходе превращения происходит двукратное увеличение числа молекул газа и энтропия системы сильно возрастает, так что энтропийное слагаемое энергии Гиббса имеет отрицательный знак. С увеличением температуры это слагаемое начинает преобладать (по абсолютной величине) над энтальпийным членом, в результате чего изменение энергии Гиббса при протекании реакции становится отрицательным. Уже при 800 °C степень превращения $CO_2$ в CO достигает 80%.

Рассмотренная реакция между углеродом и $CO_2$, приводящая к образованию монооксида углерода, осуществляется в очень больших масштабах в доменном процессе (см. разд. 32.1.2), а также в газогенераторах (см. разд. 36.1.1).

В лабораториях оксид углерода (II) обычно получают, прибавляя муравьиную кислоту HCOOH к нагретой серной кислоте. Последняя отнимает от муравьиной кислоты воду, выделяя оксид углерода (II):

$$HCOOH = CO\uparrow + H_2O\,.$$

Эта реакция показывает, что оксид углерода (II) можно рассматривать как ангидрид муравьиной кислоты. Хотя муравьиная кислота не может быть получена непосредственно из оксида углерода (II) и воды, соли ее образуются при взаимодействии едких щелочей с оксидом углерода при 150—200 °C:

$$NaOH + CO = HCOONa\,.$$

На воздухе оксид углерода горит голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в $CO_2$:

$$2CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}, \quad \Delta H = -566 \text{ кДж}.$$

На солнечном свету или в присутствии активного угля (катализатор) оксид углерода непосредственно соединяется с хлором, образуя чрезвычайно ядовитый газ — *фосген*:

$$CO + Cl_2 = COCl_2\,.$$

Фосген — важный промышленный продукт. Он применяется при производстве ряда органических и неорганических веществ, например красителей.

Оксид углерода (II) соединяется со многими металлами, образуя *карбонилы металлов* (см. разд. 13.4), например пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$, тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$. Последние два вещества представляют собой летучие, весьма ядовитые жидкости. Большинство карбонилов металлов — кристаллические вещества. Наибольшее практическое значение имеют карбонилы никеля, кобальта и железа. Они применяются для получения высокочистых металлов (см. разд. 11.3.4), для нанесения металлических покрытий. Кроме того, они служат катализаторами многих важных химических реакций.

При повышенной температуре оксид углерода (II) — хороший восстановитель, играющий важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов (см. разд. 11.3.3 и 32.1.2). Он используется также в качестве газообразного топлива (см. разд. 36.1.1) и входит в число исходных веществ в производстве ряда органических соединений.

*Оксид углерода* (II) *очень ядовит* и особенно опасен тем, что не имеет запаха; поэтому отравление им может произойти незаметно. Ядовитое действие оксида углерода, известное под названием *угара*, объясняется тем, что CO легко соединяется с гемоглобином крови и делает его неспособным переносить кислород от легких к тканям. При вдыхании свежего воздуха образовавшееся соединение (карбоксигемоглобин) постепенно разрушается, и гемоглобин восстанавливает способность поглощать кислород.

**16.1.6.** ***Соединения углерода с серой и азотом.*** Из соединений углерода с серой и азотом большое практическое значение имеют сероуглерод $CS_2$ и синильная кислота HCN.

*Сероуглерод* $CS_2$ получается пропусканием паров серы сквозь слой раскаленного угля. Это бесцветная, сильно преломляющая свет летучая жидкость, кипящая при 46 °C. При долгом хранении сероуглерод желтеет и приобретает неприятный запах.

Сероуглерод ядовит и легко воспламеняется. В нем хорошо растворяются сера, фосфор, йод, различные жиры и смолистые вещества. Сероуглерод используется для борьбы с вредителями растений и для получения вискозы (разд. 35.1).

*Синильная кислота* HCN. При высокой температуре, например в электрической дуге, углерод может непосредственно соединяться с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ *дициан*, молекулярная масса которого соответствует формуле $C_2N_2$. По своим химическим свойствам дициан имеет некоторое сходство с галогенами. Подобно им, он образует соединение с водородом HCN, обладающее кислотными свойствами и получившее название циановодорода, или синильной кислоты.

Синильная кислота — бесцветная, очень летучая жидкость, кипящая при 26,7 °C и обладающая характерным запахом горького миндаля.

В водном растворе синильная кислота только в незначительной степени подвергается протолизу ($K_к = 8 \cdot 10^{-10}$).

*Синильная кислота* — *сильный яд*, действующий смертельно даже в ничтожных дозах (меньше 0,05 г).

Соли синильной кислоты называются *цианидами*. Из них наибольшее применение имеет цианид калия.

*Цианид калия* KCN — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Цианид калия так же ядовит, как и синильная кислота. На воздухе под действием $CO_2$ он довольно быстро разлагается, выделяя синильную кислоту и превращаясь в карбонат:

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN\,.$$



Как соль очень слабой кислоты, цианид калия в воде в сильной степени подвергается гидролизу:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-\,.$$

Поэтому раствор цианида калия имеет щелочную реакцию и сильно пахнет синильной кислотой. Аналогичными свойствами обладает и цианид натрия.

Цианиды калия и натрия способны растворять в присутствии кислорода воздуха золото и серебро. На этом основано их применение для извлечения этих металлов из руд (см. разд. 27.3). Кроме того, они используются в органическом синтезе, при гальваническом золочении и серебрении.

## 16.2. Кремний (Silicium)

**16.2.1.** ***Кремний в природе. Получение и свойства кремния.*** Кремний — один из самых распространенных в земной коре элементов. Он составляет 27% (масс.) доступной нашему исследованию части земной коры, занимая по распространенности второе место после кислорода. В природе кремний встречается только в соединениях: в виде *диоксида* кремния $SiO_2$, называемого также кремниевым ангидридом или кремнеземом, и в виде солей кремниевых кислот (силикатов). Наиболее широко распространены в природе алюмосиликаты, т. е. силикаты, в состав которых входит алюминий. К ним относятся полевые шпаты, слюды, каолин и др.

Как углерод, входя в состав всех органических веществ, является важнейшим элементом растительного и животного царства, так кремний — главный элемент в царстве минералов и горных пород.

В большинстве организмов содержание кремния очень невелико. Однако некоторые морские организмы накапливают большие количества кремния. К богатым им морским растениям относятся диатомовые водоросли, из животных много кремния содержат радиолярии, кремниевые губки.

Свободный кремний можно получить прокаливанием с магнием мелкого белого песка, который представляет собой диоксид кремния:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si\,.$$

При этом образуется бурый порошок *аморфного кремния.*

Кремний растворим в расплавленных металлах. При медленном охлаждении раствора кремния в цинке или в алюминии кремний выделяется в виде хорошо образованных кристаллов октаэдрической формы. *Кристаллический кремний* обладает стальным блеском.

Кристаллы кремния высокой чистоты, имеющие минимальное число дефектов структуры, характеризуются очень низкой электрической проводимостью. Примеси и нарушения правильности строения резко увеличивают их проводимость.

Кремний применяется главным образом в металлургии и в полупроводниковой технике. В металлургии он используется для удаления кислорода из расплавленных металлов и служит составной частью многих сплавов. Важнейшие из них — это сплавы на основе железа, меди и алюминия. В полупроводниковой технике кремний используют для изготовления фотоэлементов, усилителей, выпрямителей. Полупроводниковые приборы на основе кремния выдерживают нагрев до 250 °C, что расширяет область их применения.

В промышленности кремний получают восстановлением диоксида кремния коксом в электрических печах:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\uparrow\,.$$

Полученный по этому способу кремний содержит 2—5% примесей. Необходимый для изготовления полупроводниковых приборов кремний высокой чистоты получают более сложным путем. Природный кремнезем переводят в такое соединение кремния, которое поддается глубокой очистке. Затем кремний выделяют из полученного чистого вещества термическим разложением или действием восстановителя. Один из таких методов состоит в превращении кремнезема в хлорид кремния $SiCl_4$, очистке этого продукта и восстановлении из него кремния высокочистым цинком. Весьма чистый кремний можно получить также термическим разложением йодида кремния $SiI_4$ или силана $SiH_4$. Получающийся кремний содержит весьма мало примесей и пригоден для изготовления некоторых полупроводниковых приборов. Для получения еще более чистого продукта его подвергают дополнительной очистке, например зонной плавке (см. разд. 11.3.4).

В химическом отношении кремний, особенно кристаллический, малоактивен; при комнатной температуре он непосредственно соединяется только с фтором. При нагревании аморфный кремний легко соединяется с кислородом, галогенами и серой.

Кислоты, кроме смеси фтороводорода и азотной кислоты, не действуют на кремний, но растворы щелочей энергично реагируют с ним, выделяя водород и образуя соли кремниевой кислоты $H_2SiO_3$:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow .$$

Даже в присутствии следов щелочи, играющей роль катализатора, кремний вытесняет водород из воды.

Если накаливать в электрической печи смесь песка и кокса, взятых в определенном соотношении, то получается соединение кремния с углеродом — *карбид кремния* SiC, называемый *карборундом*:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO\uparrow .$$

Чистый карборунд — бесцветные очень твердые кристаллы (плотность 3,2 г/см$^3$). Технический продукт обычно окрашен примесями в темно-серый цвет.

По внутреннему строению карборунд представляет собой как бы алмаз, в котором половина атомов углерода равномерно заменена атомами кремния. Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы кремния; в свою очередь каждый атом кремния окружен подобным же образом четырьмя атомами углерода. Ковалентные связи, соединяющие все атомы в этой структуре, как и в алмазе, очень прочны. Этим объясняется большая твердость карборунда.

Карборунд получают в больших количествах; применение его разнообразно и связано с его высокой твердостью и огнеупорностью. Из порошка карборунда изготовляют шлифовальные круги, бруски, шлифовальную бумагу. На его основе производят плиты для сооружения полов, платформ и переходов в метро и на вокзалах. Из него готовят муфели и футеровку для различных печей. Смесь порошков карборунда и кремния служит материалом для изготовления силитовых стержней для электрических печей.

При высокой температуре кремний вступает в соединение со многими металлами, образуя *силициды*. Например, при нагревании диоксида кремния с избытком металлического магния восстанавливающийся кремний соединяется с магнием, образуя *силицид магния* $Mg_2Si$:

$$4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO .$$

**16.2.2.** ***Соединения кремния с водородом и галогенами.*** При действии соляной кислоты на силицид магния $Mg_2Si$ получается кремневодород (силан) $SiH_4$, подобный метану:



$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow .$$

*Силан* $SiH_4$ — бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе и сгорающий с образованием диоксида кремния и воды:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O .$$

Кроме $SiH_4$, известно несколько других кремневодородов, которые носят общее название *силанов*, например *дисилан* $Si_2H_6$, *трисилан* $Si_3H_8$. Силаны аналогичны углеводородам, но отличаются от них малой стойкостью. Связь между атомами кремния гораздо менее прочна, чем связь между атомами углерода, вследствие чего цепи —Si—Si—Si— легко разрушаются. Непрочна также связь кремния с водородом, что указывает на значительное ослабление у кремния неметаллических свойств.

*Хлорид кремния* $SiCl_4$ получается нагреванием смеси диоксида кремния с углем в струе хлора:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO\uparrow$$

или хлорированием технического кремния. Он представляет собой жидкость, кипящую при 57 °C.

При действии воды хлорид кремния подвергается полному гидролизу с образованием кремниевой и соляной кислот:

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl .$$

Вследствие этой реакции при испарении $SiCl_4$ во влажном воздухе образуется густой дым. Хлорид кремния применяется для синтеза кремнийорганических соединений.

*Фторид кремния* $SiF_4$ образуется при взаимодействии фтороводорода с диоксидом кремния:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O .$$

Это — бесцветный газ с резким запахом.

Как и хлорид кремния, в водных растворах $SiF_4$ гидролизуется:

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF .$$

Образующийся фтороводород взаимодействует с $SiF_4$. При этом получается *гексафторокремниевая кислота* $H_2SiF_6$:

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6 .$$

Суммарный процесс выражается уравнением:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3 .$$

По силе гексафторокремниевая кислота близка к серной. Соли ее — *фторосиликаты*, в большинстве своем растворимы в воде; малорастворимы соли натрия, калия, рубидия, цезия, практически нерастворима соль бария. *Сама кислота и все фторосиликаты ядовиты.*

Гексафторосиликат натрия $Na_2SiF_6$ применяется в качестве инсектицида, а также входит в состав смесей для производства цементов и эмалей. Растворимые фторосиликаты магния, цинка, алюминия применяют в строительстве. Эти вещества делают поверхность строительного камня — известняка, мрамора — водонепроницаемой. Такое их действие объясняется образованием малорастворимых фторидов и кремнезема.

**16.2.3. *Диоксид кремния.*** Наиболее стойким соединением кремния является *диоксид кремния*, или *кремнезем*, $SiO_2$. Он встречается как в кристаллическом, так и в аморфном виде.



**Рис. 16.5. Кристаллы горного хрусталя.**

Кристаллический диоксид кремния находится в природе главным образом в виде минерала *кварца*. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах, называются *горным хрусталем* (рис. 16.5). Горный хрусталь, окрашенный примесями в лиловый цвет, называется *аметистом*, а буроватый — *дымчатым топазом*.

Но чаще кварц встречается в виде сплошных полупрозрачных масс, бесцветных или окрашенных в разные цвета. Одной из разновидностей кварца является *кремень*. К мелкокристаллическим разновидностям кварца относятся *агат* и *яшма*. Кварц входит также в состав многих сложных горных пород, например гранита и гнейса.

Из мелких зерен кварца состоит обычный песок. Чистый песок — белого цвета, но чаще он бывает окрашен соединениями железа в желтый или красноватый цвет.

Кристаллический диоксид кремния очень тверд, нерастворим в воде и плавится около 1610 °C, превращаясь в бесцветную жидкость. По охлаждении этой жидкости получается прозрачная стекловидная масса аморфного диоксида кремния, по виду сходного со стеклом.

Аморфный диоксид кремния распространен в природе гораздо меньше, чем кристаллический. На дне морей имеются отложения тонкого пористого аморфного кремнезема, называемого *трепелом* или *кизельгуром*. Эти отложения образовались из $SiO_2$, входившего в состав организмов диатомовых водорослей и некоторых инфузорий.

Кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на диоксид кремния. Плавиковая же кислота легко вступает с ним в реакцию, образуя фторид кремния и воду (см. разд. 19.2.4).

Кремнезем в виде песка широко применяется в строительстве, в производстве цемента, стекла, керамики (см. гл. 34), абразивов. Особая область применения кварца связана с тем, что он способен деформироваться под действием электрического поля. Это свойство кристаллов кварца используется в звукозаписывающей и звуковоспроизводящей аппаратуре и для генерации ультразвуковых колебаний.

**16.2.4. *Кремниевые кислоты и их соли.*** Диоксид кремния — кислотный оксид. Ему соответствуют слабые малорастворимые в воде кремниевые кислоты. Их можно представить общей формулой $nSiO_2 \cdot mH_2O$. В свободном состоянии выделены *ортокремниевая* $H_4SiO_4$, *метакремниевая* (или кремниевая) $H_2SiO_3$ и несколько других кислот. Метакремниевая кислота довольно легко образует пересыщенные растворы, в которых она постепенно полимеризуется и переходит в коллоидное состояние. С помощью стабилизаторов можно получить стойкие золи кремниевой кислоты высокой концентрации. Эти растворы применяются в некоторых производствах, например, при изготовлении бумаги, для обработки воды.



В отсутствие стабилизаторов золь кремниевой кислоты переходит в гель. При его высушивании образуются пористые продукты (*силикагель*), применяемые в качестве осушителей и адсорбентов.

Соли кремниевых кислот — *силикаты* — в большинстве своем нерастворимы в воде; растворимы лишь силикаты натрия и калия. Они получаются при сплавлении диоксида кремния с едкими щелочами или карбонатами калия и натрия, например:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O\,;$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2\uparrow\,.$$

Благодаря внешнему сходству со стеклом и растворимости в воде силикаты натрия и калия получили название *растворимого стекла*.

Растворимое стекло в виде водных растворов, называемых *жидким стеклом*, применяется для изготовления кислотоупорного цемента и бетона (см. разд. 34.1), для керосинонепроницаемых штукатурок по бетону, для пропитывания тканей, для приготовления огнезащитных красок по дереву, для химического укрепления слабых грунтов.

В растворах $Na_2SiO_3$ и $K_2SiO_3$ сильно гидролизованы; эти растворы имеют щелочную реакцию.

Силикаты чрезвычайно распространены в природе. Как уже упоминалось, земная кора состоит главным образом из кремнезема и различных силикатов. К природным силикатам принадлежат полевые шпаты, слюда, глины, асбест, тальк и многие другие минералы. Силикаты входят в состав целого ряда горных пород: гранита, гнейса, базальта, различных сланцев и т. д. Многие драгоценные камни, например изумруд, топаз, аквамарин, представляют собой хорошо образованные кристаллы природных силикатов.

Состав природных силикатов выражается в большинстве случаев довольно сложными формулами. Ввиду сложности этих формул, а также недоказанности существования соответствующих поликремниевых кислот, принято писать их несколько иначе, чем обычные формулы солей.

Дело в том, что всякую соль кислородной кислоты можно рассматривать как соединение кислотного оксида с основным (или даже с двумя основными оксидами, если это двойная соль). Например, $CaCO_3$ можно рассматривать как соединение $CaO$ и $CO_2$, $Al_2(SO_4)_3$ — как соединение $Al_2O_3$ и $3SO_3$ и т. д. На этом основании при изображении состава силикатов обычно пишут отдельно формулы диоксида кремния и всех оксидов, образующих силикат, соединяя их точками.

Приведем формулы некоторых природных силикатов:

каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4Al_2Si_2O_9$;

слюда белая $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$;

асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ или $CaMg_3Si_4O_{12}$.

Как уже указывалось ранее, силикаты, содержащие алюминий, называются *алюмосиликатами*. Самыми важными из них являются *полевые шпаты*.

В состав полевых шпатов, кроме оксидов кремния и алюминия, входят еще оксиды калия, натрия или кальция. Обычный полевой шпат, или *ортоклаз*, содержит оксид калия; состав его выражается формулой $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Преобладающий цвет полевых шпатов — белый или красный. Полевые шпаты встречаются в природе как в виде сплошных залежей, так и в составе сложных горных пород.

К алюмосиликатам относятся также *слюды*, отличающиеся способностью раскалываться на тонкие, гибкие листочки. Слюды имеют сложный состав и наряду с кремнием и алюминием содержат водород, калий или натрий; в состав

некоторых слюд входят также кальций, магний и железо. Обычная белая слюда, большие прозрачные пластинки которой вследствие их тугоплавкости часто применяются для закрывания отверстий в различных печах, представляет собой силикат калия и алюминия. Слюды, содержащие большое количество железа и магния, имеют черный цвет. Отдельно слюды встречаются не часто, но они входят в состав многих горных пород. Из кристалликов кварца, полевого шпата и слюды состоят самые распространенные сложные горные породы — *граниты* и *гнейсы*.

На поверхности Земли минералы и горные породы, соприкасаясь с атмосферой и подвергаясь механическому и химическому действию воды и воздуха, постепенно изменяются и разрушаются. Это разрушение, обусловленное совместной деятельностью воды и воздуха, называется *выветриванием*. Например, вода, содержащая диоксид углерода, действует на ортоклаз таким образом, что $K_2O$ отщепляется и, соединяясь с $CO_2$, дает поташ $K_2CO_3$; отщепляется также часть $SiO_2$, а остаток соединяется с водой и образует новый силикат — *каолин*, составляющий основу различных *глин*.

Разложение ортоклаза можно выразить уравнением:

$$K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2+CO_2+nH_2O=K_2CO_3+4SiO_2+(n-2)H_2O+\underset{\text{каолин}}{Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O}\,.$$

Чистый каолин встречается сравнительно редко. Он имеет белый цвет и содержит лишь незначительную примесь кварцевого песка. Такой каолин используется для приготовления фарфора. Обычная глина представляет собой смесь каолина с другими веществами, окрашивающими ее в желтовато-бурый или синеватый цвет.

Соединения кремния имеют важное практическое значение. О применении диоксида кремния говорилось в разд. 16.2.3. Ряд силикатных пород, например граниты, применяются в качестве строительных материалов. Силикаты служат сырьем при производстве стекла, керамики и цемента. Слюда и асбест используются как электроизоляционные и термоизоляционные материалы. Из силикатов изготовляют наполнители для бумаги, резины, красок.

Некоторые алюмосиликаты обладают рыхлой структурой и способны к ионному обмену. Такие силикаты — природные и особенно искусственные — применяются для водоумягчения (см. разд. 37.2). Кроме того, благодаря своей сильно развитой поверхности, они используются в качестве носителей катализаторов, т. е. как материалы, пропитываемые катализатором.

## 16.3. Германий, олово, свинец

**16.3.1. *Германий* (*Germanium*).** Общее содержание германия в земной коре составляет около 0,0007% (масс.). Минералы, содержащие германий в сколько-нибудь значительных количествах, крайне редки. Источником получения германия обычно служат побочные продукты, получающиеся при переработке руд цветных металлов, а также зола от сжигания некоторых углей.

В компактном состоянии германий имеет серебристый цвет и по внешнему виду похож на металл. При комнатной температуре он устойчив к действию воздуха, кислорода, воды, соляной и разбавленной серной кислот. Азотная и концентрированная серная кислоты окисляют его до диоксида $GeO_2$, особенно при нагревании:

$$Ge + 2H_2SO_4 = GeO_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O\,.$$



Германий взаимодействует также с щелочами в присутствии пероксида водорода. При этом образуются соли *германиевой кислоты* — германаты, например:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2GeO_3 + 3H_2O\,.$$

Соединения германия (II) малоустойчивы. Гораздо более характерны для германия соединения, в которых степень его окисления равна +4.

*Диоксид германия* $GeO_2$ — белые кристаллы плотностью 4,703 г/см$^3$, заметно растворимые в воде, причем раствор проводит электрический ток. Получают $GeO_2$ различными способами; в частности, он может быть получен нагреванием германия в кислороде или окислением его концентрированной азотной кислотой.

Диоксид германия — амфотерное соединение с сильно преобладающими кислотными свойствами, вследствие чего он легко растворяется в щелочах, образуя германаты.

*Германоводороды.* Действуя на хлорид германия $GeCl_4$ амальгамой натрия в токе водорода или же разлагая кислотами сплав германия с магнием, можно получить тетрагидрид германия $GeH_4$. Это бесцветный газ, который при нагревании разлагается, образуя на стенках реакционного сосуда металлическое зеркало.

При получении простейшего германоводорода образуются в небольшом количестве его гомологи $Ge_2H_6$ и $Ge_3H_8$.

Германий обладает полупроводниковыми свойствами и с этим связано его основное применение. Германий, идущий для изготовления полупроводниковых приборов, подвергается очень тщательной очистке. Она осуществляется различными способами. Один из важнейших методов получения высокочистого германия — это зонная плавка (см. разд. 11.3.4). Для придания очищенному германию необходимых электрических свойств в него вводят очень небольшие количества определенных примесей. Такими примесями служат элементы пятой и третьей групп периодической системы, например, мышьяк, сурьма, алюминий, галлий. Полупроводниковые приборы из германия (выпрямители, усилители) широко применяются в радио- и телевизионной технике, в радиолокации, в счетно-решающих устройствах. Из германия изготовляют также термометры сопротивления.

Из соединений германия применяют, например, $GeO_2$, который входит в состав стекол, обладающих высоким коэффициентом преломления и прозрачностью в инфракрасной части спектра.

**16.3.2. *Олово* (*Stannum*).** Олово не принадлежит к числу широко распространенных металлов (содержание его в земной коре составляет 0,04%), но оно легко выплавляется из руд и поэтому стало известно человеку в виде его сплавов с медью (бронзы) со времен глубокой древности. Олово обычно встречается в виде кислородного соединения $SnO_2$ — *оловянного камня*, из которого и получается посредством восстановления углем.

В свободном состоянии олово — серебристо-белый мягкий металл. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга. Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко может быть прокатано в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или *станиолем*.

Кроме обычного *белого олова*, кристаллизующегося в тетрагональной системе, существует другое видоизменение олова — *серое олово*, кристаллизующееся в кубической системе и имеющее меньшую плотность. Белое олово устойчиво при температурах выше 14 °C, а серое — при температурах ниже 14 °C. Поэтому при охлаждении белое олово превращается в серое. В связи со значительным изменением плотности металл при этом рассыпается в серый порошок. Это явление получило название оловянной чумы. Быстрее всего превращение белого олова в

серое протекает при температурах около −30 °С; оно ускоряется в присутствии зародышей кристаллов серого олова.

Сплавы олова с сурьмой и медью применяются для изготовления подшипников. Эти сплавы (оловянные баббиты) обладают высокими антифрикционными свойствами. Сплавы олова со свинцом — *припои* — широко применяются для пайки. В качестве легирующего компонента олово входит в некоторые сплавы меди.

На воздухе олово при комнатной температуре не окисляется, но нагретое выше температуры плавления постепенно превращается в диоксид олова $SnO_2$.

Вода не действует на олово. Разбавленные соляная и серная кислоты действуют на него очень медленно, что объясняется большим перенапряжением выделения водорода на этом металле.

Концентрированные растворы этих кислот, особенно при нагревании, растворяют олово. При этом в соляной кислоте получается хлорид олова (II), а в серной — сульфат олова (IV):

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow;$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O.$$

С азотной кислотой олово взаимодействует тем интенсивнее, чем выше концентрация кислоты и температура. В разбавленной кислоте образуется растворимый нитрат олова (II)

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O,$$

а в концентрированной — соединения олова (IV), главным образом нерастворимая *β-оловянная кислота*, состав которой приблизительно соответствует формуле $H_2SnO_3$:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O.$$

Концентрированные щелочи также растворяют олово с образованием тетрагидроксостанната (II):

$$Sn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

На воздухе олово покрывается тонкой оксидной пленкой, обладающей защитным действием. Поэтому в условиях несильного коррозионного воздействия оно является химически стойким металлом. Около 40% всего выплавляемого олова расходуется для покрытия им изделий из железа, соприкасающихся с продуктами питания, прежде всего — консервных банок. Это объясняется указанной химической стойкостью олова, а также тем, что оно легко наносится на железо и что продукты его коррозии безвредны.

Олово образует устойчивые соединения, в которых имеет степень окисления +2 и +4.

**Соединения олова (II).** *Оксид олова* (II) SnO — темно-бурый порошок, образующийся при разложении гидроксида олова (II) $Sn(OH)_2$ в атмосфере диоксида углерода.

*Гидроксид олова* (II) $Sn(OH)_2$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли олова (II):

$$Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2\downarrow.$$

Гидроксид олова (II) — амфотерное соединение. Он легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием гидроксостаннатов (II):

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{тетрагидроксостаннат (II) натрия}}{Na_2[Sn(OH)_4]}.$$



*Дигидрат хлорида олова* (II) $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ образует бесцветные кристаллы. При нагревании или сильном разбавлении хлорида олова (II) водой происходит его частичный гидролиз с образованием осадка основной соли:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows SnCl(OH)\downarrow + HCl.$$

Хлорид олова (II) — восстановитель. Так, хлорид железа (III) $FeCl_3$ восстанавливается им в хлорид железа (II) $FeCl_2$:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

При действии хлорида олова (II) на раствор хлорида ртути (II) (сулемы) $HgCl_2$ образуется белый осадок хлорида ртути (I) (каломели) $Hg_2Cl_2$:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4.$$

При избытке хлорида олова восстановление идет еще дальше и получается металлическая ртуть:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

**Соединения олова (IV).** *Диоксид олова* $SnO_2$ встречается в природе и может быть получен искусственно сжиганием металла на воздухе или окислением его азотной кислотой с последующим прокаливанием полученного продукта. Применяется диоксид олова для приготовления белых глазурей и эмалей.

Гидроксиды олова (IV) называются оловянными кислотами и известны в двух модификациях: в виде α-оловянной кислоты и в виде β-оловянной кислоты.

*α-Оловянная кислота* $H_2SnO_3$ может быть получена действием водного раствора аммиака на раствор хлорида олова (IV):

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = H_2SnO_3\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O.$$

Выпадающий белый осадок при высушивании постепенно теряет воду, превращаясь в диоксид олова. Таким образом кислоты определенного состава получить не удается. Поэтому приведенная выше формула α-оловянной кислоты является лишь простейшей из возможных. Правильнее было бы изобразить состав этой кислоты формулой $mSnO_2 \cdot nH_2O$.

α-Оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли, содержащие комплексный анион $[Sn(OH)_6]^{2-}$ и называемые *гидроксостаннатами* (IV):

$$H_2SnO_3 + 2NaOH + H_2O = \underset{\text{гексагидроксостаннат (IV) натрия}}{Na_2[Sn(OH)_6]}.$$

Гексагидроксостаннат (IV) натрия выделяется из растворов в виде кристаллов, состав которых можно выразить формулой $Na_2SnO_3{\cdot}nH_2O$. Эта соль применяется в качестве протравы в красильном деле и для утяжеления шелка. Шелковые ткани, обработанные перед крашением растворами соединений олова, иногда содержат до 50% (масс.) олова.

Кислоты также растворяют α-оловянную кислоту с образованием солей олова (IV). Например:

$$H_2SnO_3 + 4HCl \rightleftarrows SnCl_4 + 3H_2O.$$

При избытке соляной кислоты хлорид олова (IV) присоединяет две молекулы хлороводорода, образуя комплексную *гексахлорооловянную кислоту* (гексахлоростаннат (IV) водорода) $H_2[SnCl_6]$. Аммонийная соль этой кислоты $(NH_4)_2[SnCl_6]$ имеет то же применение, что и гексагидроксостаннат (IV) натрия.

*β-Оловянная кислота* получается в виде белого порошка при действии концентрированной азотной кислоты на олово (см. выше). Состав ее столь же неопределенен, как и состав α-оловянной кислоты. В отличие от α-оловянной кислоты, она не растворяется ни в кислотах, ни в растворах щелочей. Но

путем сплавления с щелочами можно перевести ее в раствор в виде станната. α-Оловянная кислота при хранении ее в соприкосновении с раствором, из которого она выделилась, постепенно тоже превращается в β-оловянную кислоту.

*Хлорид олова* (IV) $SnCl_4$ представляет собой жидкость, кипящую при 112 °С и сильно дымящую на воздухе. Хлорид олова (IV) образуется при действии хлора на металлическое олово или на хлорид олова (II). В технике его получают главным образом путем обработки отбросов белой жести (старых консервных банок) хлором.

Хлорид олова (IV) растворяется в воде и может быть выделен из раствора в виде различных кристаллогидратов, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

В водных растворах, особенно в разбавленных, хлорид олова (IV) подвергается гидролизу; конечным продуктом гидролиза является α-оловянная кислота:

$$SnCl_4 + 3H_2O \rightleftarrows H_2SnO_3 + 4HCl\,.$$

*Гидрид олова* $SnH_4$ — бесцветный, очень ядовитый газ. Он сжижается при −52 °С, а при комнатной температуре постепенно разлагается на олово и водород.

**Сульфиды олова**. При действии сероводорода на раствор хлорида олова (II) получается бурый осадок *сульфида олова* (II) $SnS$. Из раствора хлорида олова (IV) при тех же условиях выпадает желтый осадок *дисульфида олова* $SnS_2$. Последнее соединение может быть получено также нагреванием оловянных опилок с серой и хлоридом аммония. Приготовленный по этому способу дисульфид имеет вид золотисто-желтых чешуек и под названием «сусального золота» употребляется для позолоты дерева.

Дисульфид олова растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония, причем получаются легкорастворимые соли *тиооловянной кислоты* $H_2SnS_3$:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3\,.$$

Свободная тиооловянная кислота не известна. При действии кислот на ее соли (*тиостаннаты*) выделяется сероводород и снова получается дисульфид олова:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + H_2S + 2NH_4Cl\,.$$

Сульфид олова (II) не растворяется в сульфидах щелочных металлов и аммония, но полисульфиды аммония и щелочных металлов растворяют его с образованием тиостаннатов:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3\,.$$

**16.3.3. *Свинец (Plumbum).*** Содержание свинца в земной коре составляет 0,0016% (масс.). Наиболее важная руда, из которой добывается свинец, — *свинцовый блеск* $PbS$.

Первая металлургическая операция при получении свинца — это обжиг, в ходе которого сульфид свинца превращается в оксид:

$$PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2\,.$$

Получающийся оксид свинца (II) подвергают плавке в смеси с коксом, в результате чего получают черновой свинец, который содержит примеси многих металлов и подвергается последующей очистке.

Свинец — голубовато-белый тяжелый металл. Он очень мягок и режется ножом.

Свинец широко используется в технике. Наибольшее его количество расходуется на изготовление оболочек кабелей и пластин аккумуляторов. На сернокислотных заводах из свинца изготовляют кожухи башен, змеевики холодильников и другие ответственные части аппаратуры. Свинец идет на изготовление боеприпасов и на выделку дроби. Он входит в состав многих сплавов, например, сплавов для подшипников, типографского металла (гарта), припоев. Свинец хорошо поглощает γ-излучение и используется для защиты от него при работе с радиоактивными веществами.



Некоторое количество свинца расходуется на производство тетраэтилсвинца (см. разд. 30.2.2).

На воздухе свинец быстро покрывается тонким слоем оксида, защищающего его от дальнейшего окисления. Вода сама по себе не взаимодействует со свинцом, но в присутствии воздуха свинец постепенно разрушается водой с образованием гидроксида свинца (II):

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2\,.$$

Однако при соприкосновении с жесткой водой свинец покрывается защитной пленкой нерастворимых солей (главным образом сульфата и основного карбоната свинца), препятствующей дальнейшему действию воды и образованию гидроксида.

Разбавленные соляная и серная кислоты почти не действуют на свинец. Это связано со значительным перенапряжением выделения водорода на свинце, а также с малой растворимостью хлорида и сульфата свинца, закрывающих поверхность растворяющегося металла. В концентрированной серной кислоте, особенно при нагревании, свинец интенсивно растворяется с образованием растворимой кислой соли $Pb(HSO_4)_2$.

В азотной кислоте свинец растворяется легко, причем в кислоте невысокой концентрации быстрее, чем в концентрированной. Это объясняется тем, что растворимость продукта коррозии — нитрата свинца — падает с увеличением концентрации кислоты. Сравнительно легко свинец растворяется в уксусной кислоте, содержащей растворенный кислород.

В растворах щелочей свинец также растворяется, хотя и с небольшой скоростью; более интенсивно растворение идет в горячих разбавленных растворах. В результате растворения образуются гидроксоплюмбаты (II), например:

$$Pb + 4KOH + 2H_2O = \underset{\text{гексагидроксоплюмбат (II) калия}}{K_4[Pb(OH)_6]} + H_2\uparrow\,.$$

Для свинца характерны степени окисления +2 и +4. Значительно более устойчивы и многочисленны соединения со степенью окисления свинца +2.

**Соединения свинца (II).** *Оксид свинца* (II) $PbO$ — желтый порошок, образующийся при нагревании расплавленного свинца на воздухе. После прокаливания примерно при 500 °С он приобретает красновато-желтый цвет и в таком виде называется *глётом*. Оксид свинца служит для заполнения ячеек в аккумуляторных пластинах, применяется при выработке некоторых сортов стекла; из него получают также другие соединения свинца.

*Гидроксид свинца* (II) $Pb(OH)_2$ образуется при действии щелочей на растворимые соли свинца (II). Он обладает амфотерными свойствами и растворяется в кислотах с образованием солей свинца (II), а в щелочах с образованием гидроксокомплексов, например:

$$Pb(OH)_2 + 4NaOH = Na_4[Pb(OH)_6]\,.$$

При сплавлении $Pb(OH)_2$ с сухими щелочами получаются соли, называемые *плюмбитами*:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{плюмбит натрия}}{Na_2PbO_2} + 2H_2O\,.$$

*Хлорид свинца* (II) $PbCl_2$ получается в виде белого осадка при действии на растворы солей свинца (II) соляной кислотой или растворимыми хлоридами. Хлорид свинца мало растворим в холодной воде, но при повышении температуры его растворимость в воде сильно возрастает.

*Йодид свинца* (II) $PbI_2$ выпадает в виде желтого осадка из растворов солей свинца (II) при введении в них йодид-ионов. В холодной воде он практически нерастворим, но хорошо растворяется в горячей, образуя бесцветный раствор. При охлаждении последнего йодид свинца выделяется в виде золотисто-желтых кристаллов.

*Ацетат свинца* (II) $Pb(CH_3COO)_2$ — одна из немногих хорошо растворимых солей свинца, широко применяется в лабораторной практике. Ацетат свинца имеет сладкий вкус и называется также свинцовым сахаром. Он применяется при крашении тканей и для получения других соединений свинца.

*Сульфат свинца* (II) $PbSO_4$ выпадает в виде белого осадка при прибавлении серной кислоты или растворимых сульфатов к растворам солей свинца (II). В воде и в разбавленных кислотах сульфат свинца почти нерастворим, но довольно легко растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов (II). Концентрированная серная кислота также растворяет сульфат свинца, превращая его в кислую соль $Pb(HSO_4)_2$.

*Сульфид свинца* (II) $PbS$ образуется в виде черного осадка при действии сероводорода на соли свинца (II). Поэтому бумажка, смоченная раствором соли свинца (II), быстро темнеет, если в воздухе присутствуют даже незначительные количества сероводорода; этим пользуются для обнаружения $H_2S$.

Для солей свинца (II), в отличие от солей олова (II), восстановительные свойства не характерны; перевести соединения свинца (II) в соединения свинца (IV) можно лишь с помощью очень сильных окислителей.

**Соединения свинца (IV).** *Диоксид свинца* $PbO_2$ — темно-бурый порошок, образующийся при действии сильных окислителей на оксид или соли свинца (II). Диоксид свинца, подобно диоксиду олова, представляет собой амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств. Соли, отвечающие несуществующей в свободном состоянии свинцовой кислоте $H_2PbO_3$, называются *плюмбатами*. Например, при сплавлении диоксида свинца с оксидом кальция образуется плюмбат кальция $CaPbO_3$:

$$CaO + PbO_2 = CaPbO_3 .$$

Большинство плюмбатов нерастворимо в воде. Растворимы плюмбаты натрия и калия; в растворе они сильно гидролизованы.

Основные свойства диоксида свинца проявляются в образовании очень нестойких солей свинца (IV). Так, при действии на диоксид свинца соляной кислоты в первый момент образуется *хлорид свинца* (IV) $PbCl_4$, который, однако, легко отщепляет хлор, переходя в хлорид свинца (II) $PbCl_2$:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O ;$$

$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2\uparrow .$$

Все соединения свинца (IV) — очень сильные окислители. Практическое применение в качестве окислителя в химической промышленности имеет $PbO_2$.

Известны два смешанных оксида свинца: $Pb_3O_4$ ($2PbO \cdot PbO_2$) и $Pb_2O_3$ ($PbO \cdot PbO_2$). Их следует рассматривать как соли: ортоплюмбат свинца (II) — $Pb_2PbO_4$ и метаплюмбат свинца (II) — $PbPbO_3$. Сурик $Pb_3O_4$ — вещество ярко-красного цвета. На его основе изготовляют краску, применяемую для защиты металлов от коррозии.

Об устройстве и принципе действия широко распространенного свинцового аккумулятора см. разд. 38.4.

Глава 17

# ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ПЯТОЙ ГРУППЫ

К главной подгруппе V группы периодической системы принадлежат *азот, фосфор, мышьяк, сурьма* и *висмут*.

Эти элементы, имея пять электронов на внешней электронной оболочке атома, характеризуются в целом как неметаллы. Благодаря наличию пяти наружных электронов, высшая положительная степень окисления элементов этой подгруппы равна +5, а отрицательная −3. Вследствие относительно небольшой разности электроотрицательностей связь рассматриваемых элементов с водородом мало полярна. Поэтому водородные соединения этих элементов не отщепляют в водном растворе ионы водорода и, таким образом, не обладают кислотными свойствами.

У азота превалируют неметаллические свойства, ослабление этих свойств при переходе к следующим элементам влечет за собой появление и нарастание металлических свойств. Последние заметны уже у мышьяка, сурьма приблизительно в равной степени обладает теми и другими свойствами, а у висмута металлические свойства преобладают над неметаллическими.

Важнейшие свойства элементов рассматриваемой подгруппы приведены в табл. 17.1.

*Таблица 17.1. Некоторые свойства элементов VA-подгруппы*

| Строение внешней электронной оболочки атома | Азот | Фосфор | Мышьяк | Сурьма | Висмут |
|---|---|---|---|---|---|
| | $2s^22p^3$ | $3s^23p^3$ | $4s^24p^3$ | $5s^25p^3$ | $6s^26p^3$ |
| Энергия ионизации атома, эВ | 14,53 | 10,49 | 9,82 | 8,64 | 7,3 |
| Радиус атома, пм | 71 | 130 | 148 | 161 | 182 |
| Температура плавления, °С | −210,0 | 44,1* | ** | 630,5 | 271,3 |
| Температура кипения, °С | −195,8 | 257 | ** | 1634 | 1550 |
| Плотность, г/см$^3$ | 0,81*** | 1,83* | 5,72**** | 6,68 | 9,80 |

* Белый фосфор.
** Сублимируется при 615 °С.
*** Жидкий при −196 °С.
**** Серый мышьяк.

## 17.1. Азот (Nitrogenium)

**17.1.1.** ***Азот в природе. Получение и свойства азота.*** Бо́льшая часть азота[1] находится в природе в свободном состоянии. Свободный азот является главной составной частью воздуха, который содержит 78,2% (об.) азота. Неорганические соединения азота не встречаются в природе в больших количествах, если не считать натриевую селитру $NaNO_3$, образующую мощные пласты на побережье Тихого океана в Чили. Почва содержит незначительные количества азота, преимущественно в виде солей азотной кислоты. Но в виде сложных

[1] Название «азот» происходит от греческого слова «азоос», что значит безжизненный. Латинское название азота — nitrogenium — буквально означает «рождающий селитру».

органических соединений — белков — азот входит в состав всех живых организмов. Превращения, которым подвергаются белки в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов. *Без белка нет жизни*, а так как азот является обязательной составной частью белка, то понятно, какую важную роль играет этот элемент в живой природе.

Общее содержание азота в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04% (масс.).

Получение азота из воздуха сводится в основном к отделению его от кислорода. В промышленности это осуществляется путем испарения жидкого воздуха в специальных установках.

В лабораториях обычно пользуются азотом, поставляемым в баллонах под повышенным давлением или в сосудах Дьюара. Можно получать азот разложением некоторых его соединений, например нитрита аммония $NH_4NO_2$, который разлагается с выделением азота при сравнительно небольшом нагревании:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O\,.$$

В молекуле азота $N_2$ атомы связаны тройной связью. Энергия диссоциации этой молекулы очень велика (945 кДж/моль), поэтому термическая диссоциация азота делается заметной лишь при очень сильном нагревании (при 3000 °С диссоциирует около 0,1%).

Азот — бесцветный газ, не имеющий запаха и весьма мало растворимый в воде. Он немного легче воздуха: масса 1 л азота равна 1,25 г.

Молекулярный азот — химически малоактивное вещество. При комнатной температуре он взаимодействует лишь с литием и щелочноземельными металлами. Малая активность азота объясняется большой прочностью его молекул, обуславливающей высокую энергию активации реакций, протекающих с участием азота. Однако при нагревании он начинает реагировать со многими металлами — с магнием, титаном и др. С водородом азот вступает во взаимодействие при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора. Реакция азота с кислородом начинается при 3000—4000 °С.

Основное применение азот находит в качестве исходного продукта для синтеза аммиака и некоторых других соединений. Кроме того, он применяется для заполнения электрических ламп, для создания инертной среды при промышленном проведении некоторых химических реакций, при перекачке горючих жидкостей.

**17.1.2. *Аммиак. Соли аммония.*** Азот образует несколько соединений с водородом; из них наибольшее значение имеет аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом (запах «нашатырного спирта»).

В лаборатории аммиак обычно получают, нагревая хлорид аммония $NH_4Cl$ с гашеной известью $Ca(OH)_2$. Реакция выражается уравнением

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow\,.$$

Выделяющийся аммиак содержит пары воды. Для осушения его пропускают через натронную известь (смесь извести с едким натром).

Масса 1 л аммиака при нормальных условиях равна 0,77 г. Поскольку этот газ значительно легче воздуха, то его можно собирать в перевернутые вверх дном сосуды.

При охлаждении до −33,4 °С аммиак под обычным давлением превращается в прозрачную жидкость, затвердевающую при −77,8 °С.

Пространственное строение молекулы аммиака рассмотрено в разд. 4.5.5 и 4.5.6. В жидком аммиаке молекулы $NH_3$ ($\mu$=1,48 D) связаны между собой водородными связями, что обусловливает сравнительно высокую температуру



кипения аммиака (−33,4 °С), не соответствующую его малой молекулярной массе (17).

Аммиак очень хорошо растворим в воде: 1 объем воды растворяет при комнатной температуре около 700 объемов аммиака. Концентрированный раствор содержит 25% (масс.) $NH_3$ и имеет плотность 0,91 г/см$^3$. Раствор аммиака в воде иногда называют ***нашатырным спиртом***. Обычный медицинский нашатырный спирт содержит 10% $NH_3$. С повышением температуры растворимость аммиака уменьшается, поэтому он выделяется при нагревании из концентрированного раствора, чем иногда пользуются в лабораториях для получения небольших количеств газообразного аммиака.

При низкой температуре из раствора аммиака может быть выделен кристаллогидрат $NH_3{\cdot}H_2O$, плавящийся при −79 °С. Известен также кристаллогидрат состава $2NH_3{\cdot}H_2O$. В этих гидратах молекулы воды и аммиака соединены между собой водородными связями.

В химическом отношении аммиак довольно активен; он вступает во взаимодействие со многими веществами. В аммиаке азот имеет самую низкую степень окисления (−3). Поэтому аммиак обладает только восстановительными свойствами. Если пропускать $NH_3$ по трубке, вставленной в другую широкую трубку (рис. 17.1), по которой проходит кислород, то аммиак можно легко зажечь; он горит бледным зеленоватым пламенем. При горении аммиака образуется вода и свободный азот:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2\,.$$

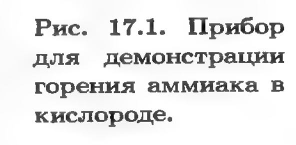


**Рис. 17.1. Прибор для демонстрации горения аммиака в кислороде.**

При других условиях аммиак может окисляться до оксида азота NO (см. разд. 17.1.8).

В отличие от водородных соединений неметаллов VI и VII групп (см. гл. 18 и 19 книги), водный раствор аммиака не обладает кислотными свойствами. Однако атомы водорода в его молекуле могут замещаться атомами металлов. При полном замещении водорода металлом образуются соединения, называемые *нитридами* (см. разд. 12.1). Некоторые из них, например нитриды кальция и магния, получаются при непосредственном взаимодействии азота с металлами при высокой температуре:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2\,.$$

При соприкосновении с водой многие нитриды полностью гидролизуются с образованием аммиака и гидроксида металла. Например:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow\,.$$

При замещении в молекулах аммиака только одного атома водорода металлами образуются *амиды* металлов. Так, пропуская аммиак над расплавленным натрием, можно получить *амид натрия* $NaNH_2$ в виде бесцветных кристаллов:

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2\uparrow\,.$$

Вода разлагает амид натрия:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3\uparrow\,.$$

Обладая сильными основными и водоотнимающими свойствами, амид натрия нашел применение при некоторых органических синтезах, например, в производстве красителя индиго и некоторых лекарственных препаратов.

Водород в аммиаке может замещаться также галогенами. Так, при действии хлора на концентрированный раствор хлорида аммония получается бинарное соединение $NCl_3$, которое трудно классифицировать, так как электроотрицательности азота и хлора близки [2]. Хлорид азота (III) или нитрид хлора (I) получается в виде тяжелой маслянистой взрывчатой жидкости:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = Cl_3N + 4HCl\,.$$

Подобными же свойствами обладает нитрид йода $I_3N$, образующийся в виде черного, нерастворимого в воде порошка при действии йода на аммиак. Во влажном состоянии он безопасен, но высушенный взрывается от малейшего прикосновения; при этом выделяются пары йода фиолетового цвета.

С фтором азот образует устойчивый фторид азота $NF_3$.

Из данных табл. 4.2 видно, что электроотрицательность йода меньше, а фтора больше, чем электроотрицательность азота. Отсюда следует, что в соединениях $I_3N$ степень окисления азота равна −3, а в $NF_3$ она равна +3. Фторид азота отличается по свойствам от нитрида йода. Соответствующее соединение хлора ведет себя подобно нитриду иода. Например, при взаимодействии с водой $I_3N$ или $Cl_3N$ образуется аммиак, а в случае $NF_3$ получается оксид азота (III):

$$Cl_3N + 3H_2O = NH_3 + 3HClO\,;$$

$$2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF\,.$$

Значит, в данном соединени хлора и азота проявляется большая электроотрицательность азота.

Атом азота в молекуле аммиака связан тремя ковалентными связями с атомами водорода и сохраняет при этом одну неподеленную электронную пару:

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{N}: \\ H \end{array}$$

Выступая в качестве донора электронной пары, атом азота может участвовать в образовании по донорно-акцепторному способу четвертой ковалентной связи с другими атомами или ионами, обладающими электроноакцепторными свойствами. Этим объясняется чрезвычайно характерная для аммиака способность вступать в реакции присоединения.

Примеры комплексных соединений, образуемых аммиаком в качестве лиганда, приведены в гл. 13 и других разделах книги. При взаимодействии молекулы $NH_3$ с ионом водорода, приводящему к образованию иона аммония $NH_4^+$:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+,$$

аммиак служит акцептором протона и, следовательно, с точки зрения протонной теории кислот и оснований проявляет свойства основания. Действительно, реагируя с кислотами, находящимися в свободном состоянии или в растворе, аммиак нейтрализует их, образуя *соли аммония*. Например, с соляной кислотой получается хлорид аммония $NH_4Cl$:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl\,.$$

[2] Средние рекомендуемые Бацановым значения электроотрицательностей азота и хлора равны 3,0 и 3,1, соответственно. Также более электроотрицательным является хлор по шкалам Полинга и Малликена, но значения по Олреду — Рохову предполагают более электроотрицательным азот.



Взаимодействие аммиака с водой тоже приводит к образованию не только гидратов аммиака, но частично и иона аммония:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

В результате концентрация ионов $OH^-$ в растворе возрастает. Именно поэтому водные растворы аммиака обладают щелочной реакцией.

Аммиак — слабое основание. При 18 °C константа основности (см. предыдущее уравнение) равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. В 1 л одномолярного водного раствора аммиака содержится всего лишь 0,0042 моль эквивалентов ионов $OH^-$ и $NH_4^+$; такой раствор при 18 °C имеет pH 11,77.

Большинство солей аммония бесцветны и хорошо растворимы в воде. По некоторым своим свойствам они подобны солям щелочных металлов, особенно калия (ионы $K^+$ и $NH_4^+$ имеют близкие размеры).

Поскольку водный раствор аммиака представляет собой слабое основание, то соли аммония в растворах гидролизуются. Растворы солей, образованных аммиаком и сильными кислотами, имеют слабокислую реакцию.

Гидролиз иона аммония заключается в обратимом переходе протона от иона аммония к молекуле воды:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+.$$

При добавлении щелочи к водному раствору какой-либо соли аммония ионы $H_3O^+$ связываются ионами $OH^-$ в молекулы воды и равновесие гидролиза смещается вправо. Происходящий при этом процесс можно выразить уравнением:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O\,.$$

При нагревании раствора аммиак улетучивается, в чем нетрудно убедиться по запаху. Таким образом, присутствие любой аммонийной соли в растворе можно обнаружить, нагревая раствор со щелочью (реакция на ион аммония).

Соли аммония термически неустойчивы. При нагревании они разлагаются. Это разложение может происходить обратимо или необратимо. Соли аммония, анион которых не является окислителем или лишь в слабой степени проявляет окислительные свойства, распадаются обратимо. Например, при нагревании хлорид аммония как бы возгоняется — разлагается на аммиак и хлороводород, которые на холодных частях сосуда вновь соединяются в хлорид аммония:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl\,.$$

При обратимом распаде солей аммония, образованных нелетучими кислотами, улетучивается только аммиак. Однако продукты разложения — аммиак и кислота, — будучи смешаны, вновь соединяются друг с другом. Примерами могут служить реакции распада сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ или фосфата аммония $(NH_4)_3PO_4$.

Соли аммония, анион которых проявляет более резко выраженные окислительные свойства, распадаются необратимо: протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой ион аммония окисляется, а анион восстанавливается. Примерами могут служить распад $NH_4NO_2$ (разд. 17.1.1) или разложение нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O\,.$$

Аммиак и соли аммония находят широкое применение. Как уже говорилось, аммиак даже при невысоком давлении (0,7—0,8 МПа) легко превращается в жидкость. Поскольку при испарении жидкого аммиака поглощается большое количество теплоты (1,37 кДж/г), то жидкий аммиак используется в различных холодильных устройствах.

Водные растворы аммиака применяются в химических лабораториях и производствах как слабое легколетучее основание; их используют также в медицине и в быту. Но бóльшая часть получаемого в промышленности аммиака идет на приготовление азотной кислоты, а также других азотсодержащих веществ. К важнейшим из них относятся азотные удобрения, прежде всего сульфат и нитрат аммония и карбамид (см. разд. 39.1).

*Сульфат аммония* $(NH_4)_2SO_4$ служит хорошим удобрением и производится в больших количествах.

*Нитрат аммония* $NH_4NO_3$ тоже применяется в качестве удобрения; процентное содержание усвояемого азота в этой соли выше, чем в других нитратах или солях аммония. Кроме того, нитрат аммония образует взрывчатые смеси с горючими веществами (аммоналы), применяемые для взрывных работ.

*Хлорид аммония*, или *нашатырь*, $NH_4Cl$ применяется в красильном деле, в ситцепечатании, при паянии и лужении, а также в гальванических элементах. Применение хлорида аммония при паянии основано на том, что он способствует удалению с поверхности металла оксидных пленок, благодаря чему припой хорошо пристает к металлу. При соприкосновении сильно нагретого металла с хлоридом аммония оксиды, находящиеся на поверхности металла, либо восстанавливаются, либо переходят в хлориды. Последние, будучи более летучи, чем оксиды, удаляются с поверхности металла. Для случая меди и железа основные происходящие при этом процессы можно выразить такими уравнениями:

$$4CuO + 2NH_4Cl = 3Cu + CuCl_2 + N_2 + 4H_2O\,;$$

$$Fe_3O_4 + 8NH_4Cl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NH_3 + 4H_2O\,.$$

Первая из этих реакций является окислительно-восстановительной: медь, будучи менее активным металлом, чем железо, восстанавливается аммиаком, который образуется при нагревании $NH_4Cl$.

*Жидкий аммиак* и насыщенные им растворы аммонийных солей применяют в качестве удобрений. Одним из главных преимуществ таких удобрений является повышенное содержание в них азота.

**17.1.3.** ***Получение аммиака.*** До конца прошлого столетия аммиак получался в промышленном масштабе исключительно как побочный продукт при коксовании каменного угля. Каменный уголь содержит от 1 до 2 % азота. При сухой перегонке угля почти весь этот азот выделяется в виде аммиака и солей аммония. Отделение аммиака и солей аммония от других газообразных продуктов сухой перегонки достигается пропусканием коксового газа через воду. Из этой *аммиачной* или, как ее называют, *газовой воды* аммиак выделяется при нагревании с известью.

До начала первой мировой войны 1914—1918 гг. главным минеральным азотным удобрением служила натриевая (чилийская) селитра, ввозившаяся в Европу из Южной Америки. Она же являлась единственным видом сырья для получения азотной кислоты, необходимой в производстве взрывчатых веществ и других соединений азота. Ограниченность запасов природной селитры, их отдаленность от основных потребителей, а главным образом — стремление освободиться от ввоза сырья выдвинули задачу использования атмосферного азота для получения азотных соединений. Успешное решение этой задачи явилось одним из крупнейших успехов химии начала XX века. В течение одного десятилетия были открыты несколько технических способов фиксации азота воздуха.

Первым по времени открытия (1904 г.) является *цианамидный* способ получения аммиака, основанный на способности азота при высокой температуре



взаимодействовать с карбидом кальция $CaC_2$, образуя цианамид кальция[3] $CaCN_2$:

$$CaC_{2(к)} + N_{2(г)} = CaCN_{2(к)} + C_{(к)}, \quad \Delta H = -301 \text{ кДж}.$$

Цианамид кальция — порошок, окрашенный в темно-серый цвет примесью угля. При действии на него водяного пара под давлением около 0,6 МПа он легко разлагается с образованием аммиака и карбоната кальция:

$$CaCN_{2(к)} + 3H_2O_{(г)} = CaCO_{3(к)} + 2NH_{3(г)}, \quad \Delta H = -75 \text{ кДж}.$$

Преобладающее значение получил другой метод промышленного производства аммиака — *синтез аммиака из водорода и азота*[4].

При комнатной температуре азот не взаимодействует с водородом. Но уже давно было известно, что если пропускать через смесь этих газов электрические искры, то образуется некоторое количество аммиака. Подробное изучение этой реакции показало, что реакция между азотом и водородом обратима:

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftarrows 2NH_{3(г)}, \quad \Delta H = -92 \text{ кДж}.$$

При высокой температуре, создаваемой электрическими разрядами, равновесие сильно сдвинуто влево — количество получающегося аммиака очень мало. Но при низких температурах скорость реакции настолько мала, что потребовалось бы слишком много времени для получения значительных количеств аммиака. Ускорения процесса удалось добиться применением катализаторов. Из различных исследованных веществ наилучшим оказалось определенным образом приготовленное пористое железо, содержащее небольшие количества оксидов алюминия, калия, кальция и кремния.

Реакцию ведут при температуре около 500 °C, компенсируя вызываемый этим сдвиг равновесия влево повышенным давлением. Рис. 17.2 показывает, как изменяется содержание аммиака при достижении равновесия в системе в зависимости от температуры и давления. Нетрудно убедиться, что один и тот же выход аммиака может быть получен как при сравнительно низкой, так и при более высокой температуре, если в последнем случае увеличить давление. Но при повышении температуры возрастает скорость реакции и нужное количество аммиака получается за более короткое время.

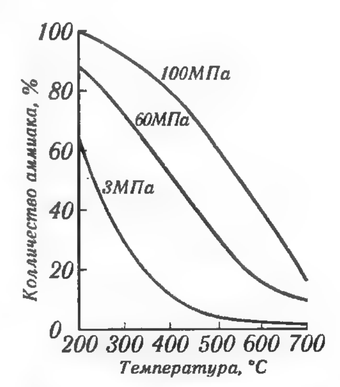



**Рис. 17.2. Зависимость выхода аммиака от температуры при различных давлениях.**

При осуществлении синтеза аммиака на железном катализаторе первая стадия реакции представляет собой адсорбцию железом молекул водорода и азота. Молекулы водорода при этом диссоциируют на атомы, а молекулы азота делаются менее прочными — часть связей в них разрывается. Далее реакция

[3] Цианамид кальция Ca═N—C≡N можно рассматривать как производное цианамида $H_2N$—CN.

[4] В настоящее время бóльшая часть производимого цианамида кальция используется непосредственно в качестве азотного удобрения. Часть цианамида кальция перерабатывается на карбамид и цианистые соединения. Он применяется также в качестве дефолианта, т. е. вещества, вызывающего опадение листьев растений, что облегчает машинную уборку урожая.

протекает приблизительно по такой схеме:

N — N, Fe $\xrightarrow{+2H}$ NH — NH, Fe $\xrightarrow{+2H}$ $NH_2$ $NH_2$, Fe $\xrightarrow{+2H}$ $NH_3$ $NH_3$, Fe

Образующиеся на поверхности катализатора молекулы аммиака вытесняются молекулами азота, и превращение повторяется.

Все промышленные установки синтеза аммиака работают с использованием *принципа циркуляции*: после реакции смесь газов охлаждается, содержащийся в ней аммиак конденсируется и отделяется, а непрореагировавшие азот и водород смешиваются со свежей порцией газов, снова подаются на катализатор и т. д. Применение циркуляции увеличивает производительность всей системы.

Синтез аммиака можно проводить при различных давлениях от 15 до 100 МПа. Наибольшее распространение получили системы, работающие при среднем давлении (30 МПа); в экономическом отношении они наиболее целесообразны.

В настоящее время синтез аммиака является основным способом связывания атмосферного азота.

**17.1.4. *Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород.*** Кроме аммиака, азот образует еще несколько соединений с водородом, не имеющих, однако, такого значения, как аммиак. Важнейшие из них следующие.

*Гидразин* $N_2H_4$ — бесцветная жидкость, кипящая при 113,5 °C, получается при действии гипохлорита натрия NaClO на концентрированный раствор аммиака.

Структурная формула гидразина:

H, H — N̈ — N̈ — H, H

В молекуле гидразина атомы азота имеют неподеленные пары электронов. Это обусловливает способность гидразина к реакциям присоединения. Гидразин хорошо растворяется в воде, а при взаимодействии с кислотами присоединяет по донорно-акцепторному способу один или два иона водорода, образуя два ряда солей — например хлориды гидразония (или гидрохлориды гидразина, гидразин-гидрохлориды) $N_2H_4{\cdot}HCl$ и $N_2H_4{\cdot}2HCl$. Таким образом, гидразин обладает основными свойствами.

Гидразин — хороший восстановитель. При его горении в атмосфере воздуха или кислорода выделяется очень большое количество теплоты, вследствие чего гидразин нашел применение в качестве составной части топлива ракетных двигателей. Гидразин-дигидросульфат $N_2H_4{\cdot}H_2SO_4$ под названием «Сигразин» применяется при лечении больных раком. Он способствует улучшению углеводного обмена раковых клеток, задерживает рост и вызывает распад некоторых опухолей. Гидразин и все его производные сильно ядовиты, могут вызывать образование сарком и лейкемий.

*Гидроксиламин* $NH_2OH$ — бесцветные кристаллы (темп. плавл. около 33 °C). Его структурная формула:

H, H — N̈ — O — H

В молекуле гидроксиламина атом азота имеет неподеленную пару электронов. Поэтому, подобно аммиаку и гидразину, он способен к реакциям присоединения с образованием связей по донорно-акцепторному способу. Гидроксиламин хорошо растворяется в воде, а с кислотами дает соли, например хлорид гидроксиламмония $(NH_3OH)Cl$.



Степень окисления азота в гидроксиламине равна −1. Поэтому он проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства. Однако более характерна восстановительная способность гидроксиламина. В частности, он применяется как восстановитель (главным образом в виде солей) в лабораторной практике. Кроме того, его используют в производстве некоторых органических веществ.

*Азидоводород*, или *азотистоводородная кислота*, $HN_3$ может быть получен действием азотистой кислоты $HNO_2$ на водный раствор гидразина; он представляет собой бесцветную жидкость (темп. кип. 36 °C) с резким запахом.

Азидоводород принадлежит к числу слабых кислот ($K_к = 3 \cdot 10^{-5}$). В водном растворе он диссоциирует на ионы $H^+$ и $N_3^-$. Анион азидоводорода $N_3^-$ имеет линейное строение. Его электронную структуру можно выразить схемой:

$$[:\ddot{N}{=}{=}{=}N{=}{=}{=}\ddot{N}:]^-.$$

Как сам азидоводород, так и его соли — *азиды* — очень взрывчаты. Азид свинца $Pb(N_3)_2$ применяется для снаряжения капсюлей-детонаторов.

**17.1.5. *Оксиды азота.*** Азот образует с кислородом ряд оксидов; все они могут быть получены из азотной кислоты или ее солей.

*Оксид азота* (I), или *закись азота*, $N_2O$ получается при нагревании нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O\,.$$

Оксид азота (I) представляет собою бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом. Он мало растворим в воде: один объем воды при 20 °C растворяет 0,63 объема $N_2O$.

Оксид азота (I) — термодинамически неустойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса его образования положительна (104 кДж/моль). Однако вследствие большой прочности связей в молекуле $N_2O$ энергии активации реакций, протекающих с участием этого вещества, высоки. В частности, высока энергия активации распада $N_2O$. Поэтому при комнатной температуре оксид азота (I) устойчив. Однако при повышенных температурах он разлагается на азот и кислород; разложение идет тем быстрее, чем выше температура.

Ни с водой, ни с кислотами, ни с щелочью оксид азота (I) не реагирует.

Электронная структура молекулы $N_2O$ рассмотрена в разд. 4.5.1.

Вдыхание небольших количеств оксида азота (I) приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ иногда применяют в смеси с кислородом для наркоза. Большие количества оксида азота (I) действуют на нервную систему возбуждающе; поэтому раньше его называли «веселящим газом».

*Оксид азота* (II), или *окись азота*, NO представляет собой бесцветный трудно сжижаемый газ. Жидкий оксид азота (II) кипит при −151,7 °C и затвердевает при −163,7 °C. В воде он мало растворим: 1 объем воды растворяет при 0 °C всего 0,07 объема NO.

По химическим свойствам оксид азота (II) относится к числу безразличных оксидов, так как не образует никакой кислоты.

Подобно $N_2O$ оксид азота (II) термодинамически неустойчив — стандартная энергия Гиббса его образования положительна (86,6 кДж/моль). Но, опять-таки подобно $N_2O$, при комнатной температуре NO не разлагается, потому что его молекулы достаточно прочны. Лишь при температурах выше 1000 °C его распад на азот и кислород начинает протекать с заметной скоростью. При очень высоких температурах, по причинам, рассмотренным в разд. 6.1.6, распад NO

протекает приблизительно по такой схеме:

$$\underset{|}{\overset{N — N}{\diagdown Fe \diagup}} \xrightarrow{+2H} \underset{|}{\overset{NH — NH}{\diagdown Fe \diagup}} \xrightarrow{+2H} \underset{|}{\overset{NH_2 \quad NH_2}{\diagdown Fe \diagup}} \xrightarrow{+2H} \underset{|}{\overset{NH_3 \quad NH_3}{\diagdown Fe \diagup}}$$

Образующиеся на поверхности катализатора молекулы аммиака вытесняются молекулами азота, и превращение повторяется.

Все промышленные установки синтеза аммиака работают с использованием *принципа циркуляции*: после реакции смесь газов охлаждается, содержащийся в ней аммиак конденсируется и отделяется, а непрореагировавшие азот и водород смешиваются со свежей порцией газов, снова подаются на катализатор и т. д. Применение циркуляции увеличивает производительность всей системы.

Синтез аммиака можно проводить при различных давлениях от 15 до 100 МПа. Наибольшее распространение получили системы, работающие при среднем давлении (30 МПа); в экономическом отношении они наиболее целесообразны.

В настоящее время синтез аммиака является основным способом связывания атмосферного азота.

**17.1.4. *Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород.*** Кроме аммиака, азот образует еще несколько соединений с водородом, не имеющих, однако, такого значения, как аммиак. Важнейшие из них следующие.

*Гидразин* $N_2H_4$ — бесцветная жидкость, кипящая при 113,5 °С, получается при действии гипохлорита натрия NaClO на концентрированный раствор аммиака.

Структурная формула гидразина:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup H \\ & \ddot{N} — \ddot{N} & \\ H \diagup & & \diagdown H \end{matrix}$$

В молекуле гидразина атомы азота имеют неподеленные пары электронов. Это обусловливает способность гидразина к реакциям присоединения. Гидразин хорошо растворяется в воде, а при взаимодействии с кислотами присоединяет по донорно-акцепторному способу один или два иона водорода, образуя два ряда солей — например хлориды гидразония (или гидрохлориды гидразина, гидразин-гидрохлориды) $N_2H_4 \cdot HCl$ и $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Таким образом, гидразин обладает основными свойствами.

Гидразин — хороший восстановитель. При его горении в атмосфере воздуха или кислорода выделяется очень большое количество теплоты, вследствие чего гидразин нашел применение в качестве составной части топлива ракетных двигателей. Гидразин-дигидросульфат $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ под названием «Сигразин» применяется при лечении больных раком. Он способствует улучшению углеводного обмена раковых клеток, задерживает рост и вызывает распад некоторых опухолей. Гидразин и все его производные сильно ядовиты, могут вызывать образование сарком и лейкемий.

*Гидроксиламин* $NH_2OH$ — бесцветные кристаллы (темп. плавл. около 33 °С). Его структурная формула:

$$\begin{matrix} H \diagdown & \\ & \ddot{N} — O — H \\ H \diagup & \end{matrix}$$

В молекуле гидроксиламина атом азота имеет неподеленную пару электронов. Поэтому, подобно аммиаку и гидразину, он способен к реакциям присоединения с образованием связей по донорно-акцепторному способу. Гидроксиламин хорошо растворяется в воде, а с кислотами дает соли, например хлорид гидроксиламмония $(NH_3OH)Cl$.



Степень окисления азота в гидроксиламине равна −1. Поэтому он проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства. Однако более характерна восстановительная способность гидроксиламина. В частности, он применяется как восстановитель (главным образом в виде солей) в лабораторной практике. Кроме того, его используют в производстве некоторых органических веществ.

*Азидоводород*, или *азотистоводородная кислота*, $HN_3$ может быть получен действием азотистой кислоты $HNO_2$ на водный раствор гидразина; он представляет собой бесцветную жидкость (темп. кип. 36 °С) с резким запахом.

Азидоводород принадлежит к числу слабых кислот ($K_к = 3 \cdot 10^{-5}$). В водном растворе он диссоциирует на ионы $H^+$ и $N_3^-$. Анион азидоводорода $N_3^-$ имеет линейное строение. Его электронную структуру можно выразить схемой:

$$\left[ :\ddot{N} = N = \ddot{N}: \right]^- .$$

Как сам азидоводород, так и его соли — *азиды* — очень взрывчаты. Азид свинца $Pb(N_3)_2$ применяется для снаряжения капсюлей-детонаторов.

**17.1.5. *Оксиды азота.*** Азот образует с кислородом ряд оксидов; все они могут быть получены из азотной кислоты или ее солей.

*Оксид азота* (I), или *закись азота*, $N_2O$ получается при нагревании нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O\,.$$

Оксид азота (I) представляет собою бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом. Он мало растворим в воде: один объем воды при 20 °С растворяет 0,63 объема $N_2O$.

Оксид азота (I) — термодинамически неустойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса его образования положительна (104 кДж/моль). Однако вследствие большой прочности связей в молекуле $N_2O$ энергии активации реакций, протекающих с участием этого вещества, высоки. В частности, высока энергия активации распада $N_2O$. Поэтому при комнатной температуре оксид азота (I) устойчив. Однако при повышенных температурах он разлагается на азот и кислород; разложение идет тем быстрее, чем выше температура.

Ни с водой, ни с кислотами, ни с щелочью оксид азота (I) не реагирует.

Электронная структура молекулы $N_2O$ рассмотрена в разд. 4.5.1.

Вдыхание небольших количеств оксида азота (I) приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ иногда применяют в смеси с кислородом для наркоза. Большие количества оксида азота (I) действуют на нервную систему возбуждающе; поэтому раньше его называли «веселящим газом».

*Оксид азота* (II), или *окись азота*, NO представляет собой бесцветный трудно сжижаемый газ. Жидкий оксид азота (II) кипит при −151,7 °С и затвердевает при −163,7 °С. В воде он мало растворим: 1 объем воды растворяет при 0 °С всего 0,07 объема NO.

По химическим свойствам оксид азота (II) относится к числу безразличных оксидов, так как не образует никакой кислоты.

Подобно $N_2O$ оксид азота (II) термодинамически неустойчив — стандартная энергия Гиббса его образования положительна (86,6 кДж/моль). Но, опять-таки подобно $N_2O$, при комнатной температуре NO не разлагается, потому что его молекулы достаточно прочны. Лишь при температурах выше 1000 °С его распад на азот и кислород начинает протекать с заметной скоростью. При очень высоких температурах, по причинам, рассмотренным в разд. 6.1.6, распад NO

проходит не до конца — в системе $NO$ — $N_2$ — $O_2$ устанавливается равновесие. Благодаря этому оксид азота (II) можно получить из простых веществ при температурах электрической дуги (3000—4000 °С).

В лаборатории оксид азота (II) обычно получают взаимодействием 30—35%-ной азотной кислоты с медью:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O\,.$$

В промышленности он является промежуточным продуктом при производстве азотной кислоты (см. разд. 17.1.8).

Для оксида азота (II) характерна окислительно-восстановительная двойственность. Под действием сильных окислителей он окисляется, а в присутствии сильных восстановителей — восстанавливается. Например, он легко окисляется кислородом воздуха до диоксида азота:

$$2NO + O_2 = 2NO_2\,.$$

В то же время смесь равных объемов $NO$ и $H_2$ при нагревании взрывается:

$$2NO_{(г)} + 2H_{2(г)} = N_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}, \quad \Delta H = -655\ кДж.$$

Электронная структура молекулы $NO$ лучше всего описывается методом МО (см. разд. 4.5.3). Молекула $NO$ имеет на один электрон больше, чем молекулы $N_2$ и $CO$: этот электрон находится на разрыхляющей орбитали. Таким образом, число связывающих электронов превышает здесь число разрыхляющих на пять. Это соответствует порядку связи 2,5 (5 : 2 = 2,5). Действительно, энергия диссоциации молекулы $NO$ на атомы (632 кДж/моль) имеет промежуточное значение по сравнению с соответствующими величинами для молекулы $O_2$ (498 кДж/моль), в которой порядок связи равен двум, и молекулы $N_2$ (945 кДж/моль), где связь тройная. Вместе с тем, по энергии диссоциации молекула $NO$ близка к молекулярному иону кислорода $O_2^+$ (644 кДж/моль), в котором порядок связи также равен 2,5.

При отрыве от молекулы $NO$ одного электрона образуется ион $NO^+$, не содержащий разрыхляющих электронов; порядок связи между атомами возрастает при этом до трех (шесть связывающих электронов). Поэтому энергия диссоциации иона $NO^+$ (1050 кДж/моль) выше энергии диссоциации молекулы $NO$ и близка к соответствующей величине для молекулы $CO$ (1076 кДж/моль), в которой порядок связи равен трем.

*Диоксид* (или *двуокись*) азота $NO_2$ — бурый ядовитый газ, обладающий характерным запахом. Он легко сгущается в красноватую жидкость (темп. кип. 21 °С), которая при охлаждении постепенно светлеет и при −11,2 °С замерзает, образуя бесцветную кристаллическую массу. При нагревании газообразного диоксида азота его окраска, наоборот, усиливается, а при 140 °С становится почти черной. Изменение окраски диоксида азота при повышении температуры сопровождается и изменением его молекулярной массы. При низкой температуре плотность пара приблизительно отвечает удвоенной формуле $N_2O_4$. С повышением температуры плотность пара уменьшается и при 140 °С соответствует формуле $NO_2$. Бесцветные кристаллы, существующие при −11,2 °С и ниже, состоят из молекул $N_2O_4$. По мере нагревания молекулы $N_2O_4$ диссоциируют с образованием молекул темно-бурого диоксида азота; полная диссоциация происходит при 140 °С. Таким образом, при температурах от −11,2 до 140 °С молекулы $NO_2$ и $N_2O_4$ находятся в равновесии друг с другом:

$$N_2O_{4(г)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)}, \quad \Delta H = 56,9\ кДж.$$

Выше 140° начинается диссоциация $NO_2$ на $NO$ и кислород.



Диоксид азота — очень энергичный окислитель. Многие вещества могут гореть в атмосфере $NO_2$, отнимая от него кислород. Диоксид серы окисляется им в триоксид, на чем основан нитрозный метод получения серной кислоты (см. разд. 18.2.6).

Пары́ $NO_2$ ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению.

При растворении в воде $NO_2$ вступает в реакцию с водой, образуя азотную и азотистую кислоты:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2\,.$$

Поэтому диоксид азота можно считать смешанным ангидридом этих кислот. Но азотистая кислота очень нестойка и быстро разлагается:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O\,.$$

Поэтому практически взаимодействие диоксида азота с водой, особенно с горячей, идет согласно уравнению

$$6NO_2 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO,$$

которое можно получить сложением двух предыдущих уравнений, если предварительно первое из них умножить на три.

В присутствии воздуха образующийся оксид азота немедленно окисляется в диоксид азота, так что в этом случае $NO_2$ в конечном итоге полностью переходит в азотную кислоту:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3\,.$$

Эта реакция используется в современных способах получения азотной кислоты.

Если растворять диоксид азота в щелочах, то образуется смесь солей азотной и азотистой кислот, например:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O\,.$$

*Оксид азота* (III), или *азотистый ангидрид*, $N_2O_3$ представляет собой темно-синюю жидкость, уже при низких температурах разлагающуюся на $NO$ и $NO_2$. Смесь равных объемов $NO$ и $NO_2$ при охлаждении вновь образует $N_2O_3$:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3\,.$$

Оксиду азота (III) соответствует азотистая кислота $HNO_2$.

*Оксид азота* (V), или *азотный ангидрид*, $N_2O_5$ — белые кристаллы, уже при комнатной температуре постепенно разлагающиеся на $NO_2$ и $O_2$. Он может быть получен действием фосфорного ангидрида на азотную кислоту:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3\,.$$

Оксид азота (V) — очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. В воде оксид азота (V) хорошо растворяется с образованием азотной кислоты.

В твердом состоянии $N_2O_5$ образован нитратным ионом $NO_3^-$ и ионом *нитрония* $NO_2^+$. Последний содержит такое же число электронов, что и молекула $CO_2$ и, подобно последней, имеет линейное строение: $O{=\!=}N^+{=\!=}O$. В парах молекула $N_2O_5$ симметрична; ее строение может быть представлено следующей валентной схемой, в которой пунктиром показаны трехцентровые связи:

```
O                 O
  ⋱             ⋰
    N — O — N
  ⋰             ⋱
O                 O
```

**17.1.6.** ***Азотистая кислота.*** Если нагревать нитрат калия или натрия, то они теряют часть кислорода и переходят в соли азотистой кислоты $HNO_2$. Разложение идет легче в присутствии свинца, связывающего выделяющийся кислород:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO\,.$$

Соли азотистой кислоты — *нитриты* — образуют кристаллы, хорошо растворимые в воде (за исключением нитрита серебра). Нитрит натрия $NaNO_2$ применяется при производстве различных красителей, в пищевой промышленности, медицине.

При действии на раствор какого-нибудь нитрита разбавленной серной кислотой получается свободная азотистая кислота:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2\,.$$

Она принадлежит к числу слабых кислот ($K_к = 4 \cdot 10^{-4}$) и известна только в сильно разбавленных водных растворах. При концентрировании раствора или при его нагревании азотистая кислота распадается:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O\,.$$

Степень окисления азота в азотистой кислоте равна +3. т. е. является промежуточной между низшей и высшей из возможных значений степени окисления азота. Поэтому $HNO_2$ проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Под действием восстановителей она восстанавливается (обычно до NO), а в реакциях с окислителями — окисляется до $HNO_3$. Примерами могут служить следующие реакции:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2NO\uparrow + I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O:$$

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O\,.$$

**17.1.7.** ***Азотная кислота.*** Чистая азотная кислота $HNO_3$ — бесцветная жидкость плотностью 1,51 г/см$^3$, при −42 °С застывающая в прозрачную кристаллическую массу. На воздухе она, подобно концентрированной соляной кислоте, «дымит», так как пары ее образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана.

Азотная кислота не отличается прочностью. Уже под влиянием света она постепенно разлагается:

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O\,.$$

Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет разложение. Выделяющийся диоксид азота растворяется в кислоте и придает ей бурую окраску.

Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот; в разбавленных растворах она полностью распадается на ионы $H^+$ и $NO_3^-$.

Азотная кислота — один из энергичнейших окислителей. Многие неметаллы легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, сера при кипячении с азотной кислотой постепенно окисляется в серную кислоту, фосфор — в фосфорную. Тлеющий уголек, погруженный в концентрированную $HNO_3$, ярко разгорается.

Азотная кислота действует почти на все металлы (см. разд. 11.3.2), превращая их в нитраты, а некоторые металлы — в оксиды.

Концентрированная $HNO_3$ пассивирует некоторые металлы. Еще Ломоносов открыл, что железо, легко растворяющееся в разбавленной азотной кислоте, не растворяется в холодной концентрированной $HNO_3$. Позже было установлено, что аналогичное действие азотная кислота оказывает на хром и алюминий. Эти



металлы переходят под действием концентрированной азотной кислоты в пассивное состояние (см. разд. 11.3.2).

Степень окисления азота в азотной кислоте равна +5. Выступая в качестве окислителя, $HNO_3$ может восстанавливаться до различных продуктов:

$$\overset{+4}{NO_2}\quad \overset{+3}{N_2O_3}\quad \overset{+2}{NO}\quad \overset{+1}{N_2O}\quad \overset{0}{N_2}\quad \overset{-3}{NH_4NO_3}$$

Какое из этих веществ образуется, т. е. насколько глубоко восстанавливается азотная кислота в том или ином случае, зависит от природы восстановителя и от условий реакции, прежде всего от концентрации кислоты. Чем выше концентрация $HNO_3$, тем менее глубоко она восстанавливается. При реакциях с концентрированной кислотой чаще всего выделяется $NO_2$. При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например, с медью, выделяется NO. В случае более активных металлов — железа, цинка — образуется $N_2O$. Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами — цинком, магнием, алюминием — с образованием иона аммония, дающего с кислотой нитрат аммония. Обычно одновременно образуются несколько продуктов.

Для иллюстрации приведем схемы реакций окисления некоторых металлов азотной кислотой[5]:

$$Cu + HNO_{3(конц.)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2\uparrow + H_2O\,;$$

$$Cu + HNO_{3(разбавл.)} \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO\uparrow + H_2O\,;$$

$$Mg + HNO_{3(разбавл.)} \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + H_2O\,;$$

$$Zn + HNO_{3(очень\ разбавл.)} \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O\,.$$

При действии азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.

При окислении неметаллов концентрированная азотная кислота, как и в случае металлов, восстанавливается до $NO_2$, например

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O\,.$$

Более разбавленная кислота обычно восстанавливается до NO, например:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow\,.$$

Приведенные схемы иллюстрируют наиболее типичные случаи взаимодействия азотной кислоты с металлами и неметаллами. Вообще же, окислительно-восстановительные реакции, идущие с участием $HNO_3$, протекают сложно.

Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3—4 объемов концентрированной соляной кислоты, называется *царской водкой*. Царская водка растворяет некоторые металлы, не взаимодействующие с азотной кислотой, в том числе и «царя металлов» — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную с выделением свободного хлора и образованием хлороксида азота (III), или *хлорида нитрозила*, NOCl:

$$H\overset{+5}{N}O_3 + 3HCl = Cl_2 + 2H_2O + \overset{+3}{N}OCl\,.$$

Хлорид нитрозила является промежуточным продуктом реакции и разлагается:

$$2NOCl = 2NO + Cl_2\,.$$

[5] Изучающему химию рекомендуется самому составить полные уравнения этих реакций.

Хлор в момент выделения состоит из атомов, что и обусловливает высокую окислительную способность царской водки. Реакции окисления золота и платины протекают в основном согласно следующим уравнениям:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O\,;$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O\,.$$

С избытком соляной кислоты хлорид золота (III) и хлорид платины (IV) образуют комплексные соединения $H[AuCl_4]$ и $H_2[PtCl_6]$.

На многие органические вещества азотная кислота действует так, что один или несколько атомов водорода в молекуле органического соединения замещаются нитрогруппами — $NO_2$. Этот процесс называется *нитрованием* и имеет большое значение в органической химии.

Электронная структура молекулы $HNO_3$ рассмотрена в разделе 9.1.

Азотная кислота — одно из важнейших соединений азота: в больших количествах она расходуется в производстве азотных удобрений, взрывчатых веществ и органических красителей, служит окислителем во многих химических процессах, используется в производстве серной кислоты по нитрозному способу, применяется для изготовления целлюлозных лаков, кинопленки.

Соли азотной кислоты называются *нитратами*. Все они хорошо растворяются в воде, а при нагревании разлагаются с выделением кислорода. При этом нитраты наиболее активных металлов переходят в нитриты:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow\,.$$

Нитраты большинства остальных металлов при нагревании распадаются на оксид металла, кислород и диоксид азота. Например:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow\,.$$

Наконец, нитраты наименее активных металлов (например, серебра, золота) разлагаются при нагревании до свободного металла:

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow\,.$$

Легко отщепляя кислород, нитраты при высокой температуре являются энергичными окислителями. Их водные растворы, напротив, почти не проявляют окислительных свойств.

Наиболее важное значение имеют нитраты натрия, калия, аммония и кальция, которые на практике называются *селитрами*.

*Нитрат натрия* $NaNO_3$, или *натриевая селитра*, иногда называемая также чилийской селитрой, встречается в большом количестве в природе только в Чили.

*Нитрат калия* $KNO_3$, или *калийная селитра*, в небольших количествах также встречается в природе, но главным образом получается искусственно при взаимодействии нитрата натрия с хлоридом калия.

Обе эти соли используются в качестве удобрений, причем нитрат калия содержит два необходимых растениям элемента: азот и калий. Нитраты натрия и калия применяются также при стекловарении и в пищевой промышленности для консервирования продуктов.

*Нитрат кальция* $Ca(NO_3)_2$, или *кальциевая селитра*, получается в больших количествах нейтрализацией азотной кислоты известью; применяется как удобрение.

*Нитрат аммония* $NH_4NO_3$ — см. разд. 17.1.2.



**17.1.8.** ***Промышленное получение азотной кислоты.*** Современные промышленные способы получения азотной кислоты основаны на каталитическом окислении аммиака кислородом воздуха. При описании свойств аммиака (см. разд. 17.1.2) было указано, что он горит в кислороде, причем продуктами реакции являются вода и свободный азот. Но в присутствии катализаторов окисление аммиака кислородом может протекать иначе. Если пропускать смесь аммиака с воздухом над катализатором, то при 750 °C и определенном составе смеси происходит почти полное превращение $NH_3$ в NO:

$$4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}, \quad \Delta H = -907 \text{ кДж}.$$

Образовавшийся NO легко переходит в $NO_2$, который с водой в присутствии кислорода воздуха дает азотную кислоту.

В качестве катализаторов при окислении аммиака используют сплавы на основе платины.

Получаемая окислением аммиака азотная кислота имеет концентрацию, не превышающую 60%. При необходимости ее концентрируют.

Промышленностью выпускается разбавленная азотная кислота концентрацией 55, 47 и 45 %, а концентрированная — 98 и 97 %. Концентрированную кислоту перевозят в алюминиевых цистернах, разбавленную — в цистернах из кислотоупорной стали.

**17.1.9.** ***Круговорот азота в природе.*** При гниении органических веществ значительная часть содержащегося в них азота превращается в аммиак, который под влиянием живущих в почве нитрифицирующих бактерий окисляется затем в азотную кислоту. Последняя, вступая в реакцию с находящимися в почве карбонатами, например с карбонатом кальция $CaCO_3$, образует нитраты:

$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O\,.$$

Некоторая же часть азота всегда выделяется при гниении в свободном виде в атмосферу. Свободный азот выделяется также при горении органических веществ, при сжигании дров, каменного угля, торфа. Кроме того, существуют бактерии, которые при недостаточном доступе воздуха могут отнимать кислород от нитратов, разрушая их с выделением свободного азота. Деятельность этих *денитрифицирующих* бактерий приводит к тому, что часть азота из доступной для зеленых растений формы (нитраты) переходит в недоступную (свободный азот). Таким образом, далеко не весь азот, входивший в состав погибших растений, возвращается обратно в почву; часть его постепенно выделяется в свободном виде.

Непрерывная убыль минеральных азотных соединений давно должна была бы привести к полному прекращению жизни на Земле, если бы в природе не существовали процессы, возмещающие потери азота. К таким процессам относятся прежде всего происходящие в атмосфере электрические разряды, при которых всегда образуется некоторое количество оксидов азота; последние с водой дают азотную кислоту, превращающуюся в почве в нитраты. Другим источником пополнения азотных соединений почвы является жизнедеятельность так называемых *азотобактерий*, способных усваивать атмосферный азот. Некоторые из этих бактерий поселяются на корнях растений из семейства бобовых, вызывая образование характерных вздутий — «клубеньков», почему они и получили название *клубеньковых* бактерий. Усваивая атмосферный азот, клубеньковые бактерии перерабатывают его в азотные соединения, а растения, в свою очередь, превращают последние в белки и другие сложные вещества.

Таким образом, в природе совершается непрерывный круговорот азота. Однако ежегодно с урожаем с полей убираются наиболее богатые белками части

растений, например зерно. Поэтому в почву необходимо вносить удобрения, возмещающие убыль в ней важнейших элементов питания растений (см. гл. 39).

## 17.2. Фосфор (Phosphorus)

**17.2.1. *Фосфор в природе. Получение и свойства фосфора.*** Фосфор принадлежит к числу довольно распространенных элементов; содержание его в земной коре составляет около 0,1% (масс.). Вследствие легкой окисляемости фосфор в свободном состоянии в природе не встречается.

Из природных соединений фосфора самым важным является ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, который в виде минерала *фосфорита* иногда образует большие залежи. Месторождения фосфоритов находятся в Южном Казахстане в горах Каратау. Часто встречается также минерал *апатит*, содержащий, кроме $Ca_3(PO_4)_2$, еще $CaF_2$ или $CaCl_2$. Огромные залежи апатита были открыты в двадцатых годах нашего столетия на Кольском полуострове. Это месторождение по своим запасам самое большое в мире.

Фосфор, как и азот, необходим для всех живых существ, так как он входит в состав некоторых белков как растительного, так и животного происхождения. В растениях фосфор содержится главным образом в белках семян, в животных организмах — в белках молока, крови, мозговой и нервной тканей. Кроме того, большое количество фосфора содержится в костях позвоночных животных в основном в виде соединений $3Ca_3(PO_4)_2{\cdot}Ca(OH)_2$ и $3Ca_3(PO_4)_2{\cdot}CaCO_3{\cdot}H_2O$. В виде кислотного остатка фосфорной кислоты фосфор входит в состав нуклеиновых кислот — сложных органических полимерных соединений, содержащихся во всех живых организмах. Эти кислоты принимают непосредственное участие в процессах передачи наследственных свойств живой клетки.

Сырьем для получения фосфора и его соединений служат фосфориты и апатиты. Природный фосфорит или апатит измельчают, смешивают с песком и углем и накаливают в печах с помощью электрического тока без доступа воздуха.

Чтобы понять происходящую реакцию, представим фосфат кальция как соединение оксида кальция с фосфорным ангидридом ($3CaO{\cdot}P_2O_5$); песок же состоит в основном из диоксида кремния $SiO_2$. При высокой температуре диоксид кремния вытесняет фосфорный ангидрид и, соединяясь с оксидом кальция, образует легкоплавкий силикат кальция $CaSiO_3$, а фосфорный ангидрид восстанавливается углем до свободного фосфора:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5\,;$$

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO\,.$$

Суммируя оба уравнения, получаем:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO\,.$$

Фосфор выделяется в виде паров, которые конденсируются в приемнике под водой.

Фосфор образует несколько аллотропических видоизменений. *Белый фосфор* получается в твердом состоянии при быстром охлаждении паров фосфора; его плотность 1,83 г/см$^3$. В чистом виде белый фосфор совершенно бесцветен и прозрачен; продажный продукт обычно окрашен в желтоватый цвет и по внешнему виду похож на воск. На холоде белый фосфор хрупок, но при температуре выше 15 °C становится мягким и легко режется ножом. На воздухе белый фосфор очень быстро окисляется и при этом светится в темноте. Отсюда произошло название «фосфор», которое в переводе с греческого означает «светоносный». Уже при слабом нагревании, для чего достаточно простого трения, фосфор воспламеняется и сгорает, выделяя большое количество теплоты. Фосфор может и



самовоспламениться на воздухе вследствие выделения теплоты при окислении. Чтобы защитить белый фосфор от окисления, его сохраняют под водой. В воде белый фосфор нерастворим; хорошо растворяется в сероуглероде.

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы $P_4$. Прочность связи между атомами в этих молекулах сравнительно невелика. Это объясняет высокую химическую активность белого фосфора.

*Белый фосфор — сильный яд*, даже в малых дозах действующий смертельно.

Если белый фосфор долго нагревать без доступа воздуха при 250—300 °C, то он превращается в другое видоизменение фосфора, имеющее красно-фиолетовый цвет и называемое красным фосфором. Такое же превращение происходит, но только очень медленно, под действием света.

*Красный фосфор* по своим свойствам резко отличается от белого: он очень медленно окисляется на воздухе, не светится в темноте, загорается только при 260 °C, не растворяется в сероуглероде и не ядовит. Плотность красного фосфора составляет 2,0—2,4 г/см$^3$. Переменное значение плотности обусловлено тем, что красный фосфор состоит из нескольких форм. Их структура не вполне выяснена, однако известно, что они являются полимерными веществами.

При сильном нагревании красный фосфор, не плавясь, испаряется (сублимируется). При охлаждении паров получается белый фосфор.

*Черный фосфор* образуется из белого при нагревании его до 200—220 °C под очень высоким давлением. По виду он похож на графит, жирный на ощупь и тяжелее других видоизменений; его плотность равна 2,7 г/см$^3$. Черный фосфор — полупроводник.

Применение фосфора весьма разнообразно. Большое количество его расходуется на производство спичек.

При изготовлении спичек применяется красный фосфор: он содержится в массе, которая наносится на спичечную коробку. Головка же спички состоит из смеси горючих веществ с бертолетовой солью и соединениями, катализирующими распад соли ($MnO_2$, $Fe_2O_3$ и др.).

Кроме спичечного производства, фосфор применяется в металлургии. Он используется для получения некоторых полупроводников — фосфида галлия GaP, фосфида индия InP. В состав других полупроводников он вводится в очень небольших количествах в качестве необходимой добавки. Кроме того, он входит в состав некоторых металлических материалов, например оловянистых бронз. При горении фосфора образуется густой белый дым; поэтому белым фосфором снаряжают боеприпасы (артиллерийские снаряды, авиабомбы и др.), предназначенные для образования дымовых завес. Большое количество фосфора идет на производство фосфорорганических препаратов, к числу которых относятся весьма эффективные средства уничтожения насекомых-вредителей.

Свободный фосфор чрезвычайно активен. Он непосредственно взаимодействует со многими простыми веществами с выделением большого количества теплоты. Легче всего фосфор соединяется с кислородом, затем с галогенами, серой и со многими металлами, причем в последнем случае образуются фосфиды, например $Ca_3P_2$, $Mg_3P_2$ и др. Все эти свойства особенно резко проявляются у белого фосфора; красный фосфор реагирует менее энергично, черный вообще с трудом вступает в химические взаимодействия.

**17.2.2. *Соединения фосфора с водородом и галогенами.*** С водородом фосфор образует газообразный *тригидрид фосфора*, или *фосфин*, $PH_3$. Его можно получить кипячением белого фосфора с раствором щелочи или действием

соляной кислоты на фосфид кальция $Ca_3P_2$:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow\ .$$

Фосфин — бесцветный газ с чесночным запахом, *очень ядовитый*[6]. При его горении образуются фосфорный ангидрид и вода:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O\,.$$

Основные свойства выражены у фосфина слабее, чем у аммиака. Он образует соли только с наиболее сильными кислотами, например $HClO_4$, HCl. В этих солях катионом является ион *фосфония* $PH_4^+$. Примером может служить *хлорид фосфония* $PH_4Cl$. Соли фосфония — очень непрочные соединения; при взаимодействии с водой они разлагаются на галогеноводород и фосфин.

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества теплоты. Практическое значение имеют главным образом соединения фосфора с хлором.

*Хлорид фосфора* (III), или *трихлорид фосфора*, $PCl_3$ получается при пропускании хлора над расплавленным фосфором. Он представляет собой жидкость, кипящую при 75 °C.

При действии воды $PCl_3$ полностью гидролизуется с образованием хлороводорода и фосфористой кислоты $H_3PO_3$:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl\,.$$

При пропускании хлора в трихлорид фосфора получается *хлорид фосфора* (V), или *пентахлорид фосфора*, $PCl_5$, который при обычных условиях образует твердую белую массу. Пентахлорид фосфора тоже разлагается водой с образованием хлороводорода и фосфорной кислоты. Аналогичные соединения фосфор образует с бромом, йодом и фтором; однако для йода соединение состава $PI_5$ неизвестно.

Хлориды фосфора применяются при синтезах различных органических веществ.

**17.2.3.** ***Оксиды и кислоты фосфора.*** К важнейшим оксидам фосфора принадлежат $P_2O_3$ и $P_2O_5$.

*Оксид фосфора* (III), или *фосфористый ангидрид*, $P_2O_3$ получается пре медленном окислении фосфора или когда фосфор сгорает при недостаточном доступе кислорода. Это белые кристаллы, плавящиеся при 23,8 °C. Молекулярная масса его при низких температурах соответствует формуле $P_4O_6$. При действии холодной воды оксид фосфора (III) медленно взаимодействует с ней, образуя *фосфористую кислоту* $H_3PO_3$. Как оксид фосфора (III), так и фосфористая кислота обладают сильно выраженными восстановительными свойствами.

*Оксид фосфора* (V), или *фосфорный ангидрид*, $P_2O_5$ образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде в виде белой объемистой снегообразной массы. Плотность его пара соответствует формуле $P_4O_{10}$.

Оксид фосфора (V) жадно соединяется с водой и потому применяется как очень сильное водоотнимающее средство. На воздухе оксид фосфора (V), притягивая влагу, быстро превращается в расплывающуюся массу метафосфорной кислоты.

*Фосфорные кислоты.* Оксиду фосфора (V) отвечает несколько кислот. Важнейшая из них — это ортофосфорная кислота $H_3PO_4$, называемая обычно просто фосфорной. Другие фосфорные кислоты представляют собою полимерные соединения. В анионе всех фосфорных кислот атом фосфора, находящийся в

---

[6] Одновременно с фосфином иногда образуется небольшое количество жидкого дифосфина $P_2H_4$, пары которого самовоспламеняются на воздухе.



состоянии $sp^3$-гибридизации, окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Ортофосфорная кислота построена из изолированных тетраэдров, в других фосфорных кислотах тетраэдры $PO_4$ объединены через атомы кислорода в агрегаты, содержащие от двух до весьма большого числа — порядка $10^5$ — атомов фосфора.

*Ортофосфорная кислота* $H_3PO_4$ образует бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при 42,35 °C. В воде она растворяется очень хорошо.

Ортофосфорная кислота не принадлежит к числу сильных кислот. Ее константы кислотности равны: $K_{к1} = 8\cdot10^{-3}$, $K_{к2} = 6\cdot10^{-8}$, $K_{к3} = 10^{-12}$. Будучи трехосновной, она образует три ряда солей: средние и кислые с одним или с двумя атомами водорода в кислотном остатке. Средние соли фосфорной кислоты называют *ортофосфатами* или просто *фосфатами*, кислые — *гидрофосфатами*:

$Na_3PO_4$; $Ca_3(PO_4)_2$ — трехзамещенные, или средние фосфаты
$Na_2HPO_4$; $CaHPO_4$ — двухзамещенные фосфаты, или гидрофосфаты
$NaH_2PO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$ — однозамещенные фосфаты, или дигидрофосфаты

Дигидрофосфаты растворимы в воде; из гидрофосфатов и средних фосфатов хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония.

В водных растворах фосфаты гидролизуются. При этом растворы средних солей щелочных металлов имеют сильно щелочную реакцию. Например, pH 1% раствора $Na_3PO_4$ равен 12,1. В случае кислых солей гидролиз сопровождается протолизом кислотного остатка. Поэтому растворы гидрофосфатов щелочных металлов имеют слабо щелочную реакцию, а растворы дигидрофосфатов этих металлов — слабокислую. Например, pH 1% раствора $Na_2HPO_4$ равен 8,9, а $NaH_2PO_4$ — 6,4.

В лаборатории фосфорную кислоту можно получать окислением фосфора 30%-ной $HNO_3$. Реакция протекает согласно уравнению:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow\ .$$

В промышленности фосфорную кислоту получают двумя методами: экстракционным и термическим. В основе экстракционного метода лежит обработка природных фосфатов серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4\,.$$

Образующуюся фосфорную кислоту отфильтровывают от сульфата кальция и концентрируют выпариванием. Термический метод состоит в восстановлении природных фосфатов до свободного фосфора с последующим его сжиганием и растворением образующегося фосфорного ангидрида в воде. Получаемая по этому методу *термическая фосфорная кислота* отличается более высокой чистотой и повышенной концентрацией.

Помимо производства удобрений (см. гл. 39), фосфорную кислоту используют при изготовлении реактивов, многих органических веществ, для создания защитных покрытий на металлах. Фосфаты кальция и аммония применяются при производстве эмалей, в фармацевтической промышленности.

Все другие фосфорные кислоты представляют собой продукты соединения тетраэдров $PO_4$. В большинстве своем эти кислоты не выделены в свободном состоянии, а известны в виде смесей, в водных растворах или в виде солей. В зависимости от способа соединения групп $PO_4$ в фосфатные комплексы эти кислоты разделяются на *полифосфорные* и *метафосфорные* кислоты. Полифосфорные кислоты и их соли — *полифосфаты* — построены из цепочек —$PO_3$—O—$PO_3$—. В метафосфорных кислотах и их солях — *метафосфатах* — тетраэдры $PO_4$ образуют кольца.

Из полифосфорных кислот в кристаллическом состоянии выделена только простейшая *дифосфорная* (или *пирофосфорная*) кислота $H_4P_2O_7$, образующая бесцветные кристаллы, плавящиеся при 61 °C. Ион $P_2O_7^{4-}$ построен из двух тетраэдров $PO_4$ с общим атомом кислорода. Структурная формула дифосфорной кислоты:

$$\begin{array}{ccccccc} & & OH & & OH & & \\ & & | & & | & & \\ O & = & P & -O- & P & = & O \\ & & | & & | & & \\ & & OH & & OH & & \end{array}$$

Дифосфорная кислота хорошо растворяется в воде и является несколько более сильной кислотой, чем $H_3PO_4$ ($K_{к1} = 1{,}4 \cdot 10^{-1}$, $K_{к2} = 10^{-2}$, $K_{к3} = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_{к4} = 4 \cdot 10^{-10}$). Ее соли называются *дифосфатами*, или *пирофосфатами*.

Метафосфорные кислоты имеют общую формулу $H_nP_nO_{3n}$, где $n$ может принимать значения от 3 до 8; однако часто их состав выражают простейшей формулой $HPO_3$. Эти кислоты представляют собой стеклообразные вещества. В раствор они переходят в виде полимеров, имеющих кольцевую структуру. С течением времени кольца расщепляются и образуются цепные полифосфорные кислоты. *Метафосфорные кислоты ядовиты.* Известны соли метафосфорных кислот — *метафосфаты*. Некоторые из них выделены в виде кристаллов, например $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$, $Ca_3(P_3O_9)_2$. Метафосфаты применяются для умягчения воды и снижения ее коррозионной активности, для удаления накипи с паровых котлов, а также входят в состав некоторых моющих средств.

Различные соли фосфорных кислот являются важнейшими минеральными удобрениями (см. гл. 39).

## 17.3. Мышьяк, сурьма, висмут

**17.3.1. *Мышьяк* (*Arsenicum*).** Мышьяк встречается в природе большей частью в соединениях с металлами или серой и лишь изредка в свободном состоянии. Содержание мышьяка в земной коре составляет 0,0005% (масс.).

Обычно мышьяк получают из *мышьяковистого колчедана* FeAsS. При его нагревании в атмосфере воздуха образуется оксид мышьяка (III) $As_2O_3$, который далее восстанавливают углем до свободного мышьяка.

Подобно фосфору, мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях. Наиболее устойчив при обычных условиях и при нагревании *металлический*, или *серый, мышьяк*. Он образует серо-стальную хрупкую кристаллическую массу с металлическим блеском на свежем изломе. Плотность серого мышьяка равна 5,72 г/см$^3$. При нагревании под нормальным давлением он сублимируется. В отличие от других модификаций, серый мышьяк обладает металлической электрической проводимостью.

В воде мышьяк нерастворим. На воздухе при комнатной температуре он окисляется очень медленно, а при сильном нагревании сгорает, образуя белый оксид $As_2O_3$ и распространяя характерный чесночный запах. При высокой температуре мышьяк непосредственно взаимодействует со многими элементами. Сильные окислители переводят его в мышьяковую кислоту, например:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl\,.$$

*Как свободный мышьяк, так и все его соединения — сильные яды.*

В соединениях мышьяк проявляет степень окисления +5, +3 и −3.

*Гидрид мышьяка*, или *арсин*, $AsH_3$ представляет собой бесцветный, очень ядовитый газ с характерным чесночным запахом, мало растворимый в воде. Арсин



образуется при восстановлении всех соединений мышьяка водородом в момент выделения. Например:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O\,.$$

Арсин сравнительно нестоек и при нагревании легко разлагается на водород и свободный мышьяк. Это свойство арсина используется для обнаружения мышьяка в различных веществах. На анализируемое вещество действуют восстановителем и, если в нем содержится какое-либо соединение мышьяка или мышьяк в свободном состоянии, то образуется $AsH_3$. Далее продукты восстановления нагревают, арсин разлагается, а выделяющийся мышьяк образует на холодных частях прибора характерный черный блестящий налет, называемый «мышьяковым зеркалом».

С некоторыми металлами мышьяк образует соединения — *арсениды*, многие из которых можно рассматривать как продукты замещения водорода в арсине атомами металла — например, $Cu_3As$, $Ca_3As_2$.

С кислородом мышьяк образует два оксида: $As_2O_3$ и $As_2O_5$.

*Оксид мышьяка* (III), или *мышьяковистый ангидрид*, $As_2O_3$ образуется при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковых руд. Это вещество белого цвета, которое называют белым мышьяком. Оксид мышьяка (III) довольно плохо растворяется в воде: насыщенный при 15 °C раствор содержит всего 1,5% $As_2O_3$. При растворении в воде оксид мышьяка (III) взаимодействует с нею, и образуется гидроксид мышьяка (III) или мышьяковистая кислота:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3\,.$$

Гидроксид мышьяка (III) амфотерен, но у него преобладают кислотные свойства.

*Ортомышьяковистая* (или *мышьяковистая*) кислота $H_3AsO_3$ в свободном состоянии не получена и известна лишь в водном растворе, в котором устанавливается равновесие:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2O + HAsO_2\,.$$

Это равновесие сильно смещено вправо, т. е. преобладающей формой является метамышьяковистая кислота $HAsO_2$. Константа кислотности этой кислоты $K_к = 6 \cdot 10^{-10}$. При действии щелочей на $As_2O_3$ получаются соли мышьяковистой кислоты — *арсениты*, — например:

$$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O\,.$$

Соединения мышьяка (III) проявляют восстановительные свойства; при их окислении получаются соединения мышьяка (V).

*Мышьяковая кислота* $H_3AsO_4$ при обычных условиях находится в твердом состоянии; она хорошо растворима в воде. По силе мышьяковая кислота почти равна фосфорной. Соли ее — *арсенаты* — очень похожи на соответствующие фосфаты. Известны также мета- и димышьяковая кислоты. При прокаливании мышьяковой кислоты получается *оксид мышьяка* (V), или *мышьяковый ангидрид*, $As_2O_5$ в виде белой стеклообразной массы.

Кислотные свойства мышьяковой кислоты выражены значительно сильнее, чем у мышьяковистой. В этом проявляется общая закономерность, согласно которой с повышением степени окисления элемента кислотные свойства его гидроксидов усиливаются, а основные — ослабевают.

Будучи трехосновной, мышьяковая кислота образует средние (*арсенаты*) и кислые (*гидро-* и *дигидроарсенаты*) соли, например $Na_3AsO_4$, $Na_2HAsO_4$, $NaH_2AsO_4$.

В кислой среде мышьяковая кислота и арсенаты проявляют свойства окислителей.

В разделе 9.4 отмечалось, что электродные потенциалы процессов, протекающих с участием воды, ионов водорода или гидроксид-ионов, имеют тем большую величину, чем кислее раствор. Иначе говоря, если в электрохимическом процессе принимает участие вода и продукты ее диссоциации, то окислитель сильнее проявляет окислительные свойства в кислой среде, а восстановитель сильнее проявляет восстановительные свойства в щелочной среде. Эта общая закономерность хорошо видна на примере соединений мышьяка. Мышьяковая кислота и ее соли в кислой среде взаимодействуют с восстановителями, переходя в мышьяковистую кислоту или в арсениты. Например:

$$K_3AsO_4 + 2KI + H_2SO_4 = K_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O\,.$$

Здесь процесс восстановления описывается уравнением:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- = AsO_3^{3-} + H_2O,$$

а процесс окисления — уравнением:

$$2I^- - 2e^- = I_2.$$

Видно, что восстановление протекает с участием воды и ионов $H^+$, а окисление — без их участия. Следовательно, pH среды влияет только на потенциал процесса восстановления: чем меньше pH, тем выше этот потенциал и тем более сильным окислителем является ион $AsO_4^{3-}$.

В то же время в щелочной среде мышьяковистая кислота и ее соли легко окисляются, переходя в арсенаты. например:

$$K_3AsO_3 + I_2 + 2KOH = K_3AsO_4 + 2KI + H_2O\,.$$

Здесь процесс восстановления описывается уравнением:

$$I_2 + 2e^- = 2I^-,$$

а процесс окисления — уравнением:

$$AsO_3^{3-} + 2OH^- - 2e^- = AsO_4^{3-} + H_2O.$$

В этом случае вода и ионы $OH^-$ принимают участие только в окислении. Следовательно, здесь pH среды влияет лишь на потенциал процесса окисления: чем больше pH, тем ниже этот потенциал и тем более сильным восстановителем служит ион $AsO_3^{3-}$.

Таким образом, мы видим, что направление протекания окислительно-восстановительных реакций, идущих с участием воды и продуктов ее диссоциации, может изменяться при переходе от кислой среды к щелочной.

**Сульфиды мышьяка.** Если пропускать сероводород в подкисленный соляной кислотой раствор мышьяковистой кислоты, то образуется желтый осадок сульфида мышьяка (III) $As_2S_3$, нерастворимый в соляной кислоте. Происходящие реакции можно выразить уравнениями

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O\,;$$

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6HCl\,.$$

Аналогично можно получить желтый осадок сульфида мышьяка (V) $As_2S_5$, действуя сероводородом на раствор мышьяковой кислоты в присутствии соляной кислоты:

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O\,;$$

$$2AsCl_5 + 5H_2S = As_2S_5\downarrow + 10HCl\,.$$

При взаимодействии сульфидов мышьяка с сульфидами щелочных металлов $Na_2S$, $K_2S$ или с сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ образуются растворимые в воде соли *тиомышьяковистой* ($H_3AsS_3$) и *тиомышьяковой* ($H_3AsS_4$) кислот. Кислоты $H_3AsS_3$ и $H_3AsS_4$



можно рассматривать как соответствующие кислородсодержащие кислоты мышьяка, в которых весь кислород замещен серой:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3\,;$$

тиоарсенит натрия

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4\,.$$

тиоарсенат натрия

Применение свободного мышьяка ограничено. Но соединения мышьяка применяют в медицине, а также в сельском хозяйстве, где они используются в качестве инсектицидов, т. е. средств для уничтожения вредных насекомых.

Оксид мышьяка (III) применяется как яд для уничтожения грызунов.

**17.3.2. *Сурьма* (*Stibium*).** Сурьма обычно встречается в природе в соединении с серой — в виде *сурьмяного блеска*, или *антимонита*, $Sb_2S_3$. Несмотря на то, что содержание сурьмы в земной коре сравнительно невелико [0,00005% (масс.)], сурьма была известна еще в глубокой древности. Это объясняется распространенностью в природе сурьмяного блеска и легкостью получения из него сурьмы. При прокаливании на воздухе сурьмяный блеск превращается в оксид сурьмы $Sb_2O_3$, из которого сурьма получается путем восстановления углем.

В свободном состоянии сурьма образует серебристо-белые кристаллы, обладающие металлическим блеском и имеющие плотность 6,68 г/см$^3$. Напоминая по внешнему виду металл, кристаллическая сурьма отличается хрупкостью и значительно хуже проводит теплоту и электрический ток, чем обычные металлы. Кроме кристаллической сурьмы, известны и другие ее аллотропические видоизменения.

Сурьму вводят в некоторые сплавы для придания им твердости. Сплав, состоящий из сурьмы, свинца и небольшого количества олова, называется *типографским металлом* или *гартом* и служит для изготовления типографского шрифта. Из сплава сурьмы со свинцом (от 5 до 15% Sb) изготовляют пластины свинцовых аккумуляторов, листы и трубы для химической промышленности. Кроме того, сурьму применяют как добавку к германию для придания ему определенных полупроводниковых свойств.

В своих соединениях сурьма обнаруживает большое сходство с мышьяком, но отличается от него более сильно выраженными металлическими свойствами.

*Стибин*, или *гидрид сурьмы*, $SbH_3$ — ядовитый газ, образующийся в тех же условиях, что и арсин. При нагревании он еще легче, чем арсин, разлагается на сурьму и водород.

Сурьма образует соединения с металлами — *стибиды* или *антимониды*, — которые можно рассматривать как продукты замещения водорода в стибине атомами металла. В этих соединениях сурьма, как и в $SbH_3$, имеет степень окисления −3. Некоторые из антимонидов, в частности AlSb, GaSb и InSb, обладают полупроводниковыми свойствами и используются в электронной промышленности.

*Оксид сурьмы* (III), или *сурьмянистый ангидрид*, $Sb_2O_3$ — типичный амфотерный оксид с некоторым преобладанием основных свойств. В сильных кислотах, например серной и соляной, оксид сурьмы (III) растворяется с образованием солей сурьмы (III):

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O\,.$$

Оксид сурьмы (III) растворяется также в щелочах с образованием солей сурьмянистой $H_3SbO_3$ или метасурьмянистой $HSbO_2$ кислоты. Например:

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O\,.$$

*Сурьмянистая кислота*, или *гидроксид сурьмы* (III), $Sb(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли сурьмы (III):

$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3\downarrow + 3NaCl\,.$$

Осадок легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах.

Соли сурьмы (III), как соли слабого основания, в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl\,.$$

Образующаяся основная соль $Sb(OH)_2Cl$ неустойчива и разлагается с отщеплением молекулы воды:

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl\downarrow + H_2O\,.$$

В соли $SbOCl$ группа $SbO$ играет роль одновалентного металла; эту группу называют *антимонилом*. Полученная основная соль называется или *хлоридом антимонила*, или *хлороксидом сурьмы*.

*Оксид сурьмы* (V), или *сурьмяный ангидрид*, $Sb_2O_5$ обладает главным образом кислотными свойствами; ему соответствует сурьмяная кислота, существующая в водном растворе в нескольких формах. Соли сурьмяной кислоты называются *антимонатами* или стибатами (V).

*Сульфиды сурьмы* $Sb_2S_3$ и $Sb_2S_5$ по свойствам аналогичны сульфидам мышьяка. Они представляют собой вещества оранжево-красного цвета, растворяющиеся в сульфидах щелочных металлов и аммония с образованием тиосолей. Сульфиды сурьмы используются при производстве спичек и в резиновой промышленности.

**17.3.3. *Висмут* (*Bismuthum*).** Последний член подгруппы — висмут — характеризуется преобладанием металлических свойств над неметаллическими и может рассматриваться как металл.

Висмут — мало распространенный в природе элемент: содержание его в земной коре составляет 0,00002% (масс.). В природе он встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений — *висмутовой охры* $Bi_2O_3$ и *висмутового блеска* $Bi_2S_3$.

В свободном состоянии висмут представляет собой блестящий розовато-белый хрупкий металл плотностью 9,8 г/см$^3$. Его применяют как в чистом виде, так и в сплавах. Чистый висмут используют главным образом в энергетических ядерных реакторах в качестве теплоносителя. С некоторыми металлами висмут образует легкоплавкие сплавы; например, сплав висмута со свинцом, оловом и кадмием плавится при 70 °C. Эти сплавы применяют, в частности, в автоматических огнетушителях, действие которых основано на расплавлении пробки, изготовленной из такого сплава. Кроме того, они используются как припои.

На воздухе висмут при комнатной температуре не окисляется, но при сильном нагревании сгорает, образуя оксид висмута $Bi_2O_3$. Соляная и разбавленная серная кислоты на висмут не действуют. Он растворяется в азотной кислоте невысокой концентрации и в горячей концентрированной серной:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O\,;$$

$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O\,.$$

*Висмутин*, или *гидрид висмута*, $BiH_3$ очень нестоек и разлагается уже при комнатной температуре.

*Оксид висмута* (III) $Bi_2O_3$ образуется при прокаливании висмута на воздухе, а также при разложении нитрата висмута. Он имеет основной характер и растворяется в кислотах с образованием солей висмута (III).



*Гидроксид висмута* (III), или *гидроокись висмута*, $Bi(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли висмута:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3\,.$$

Гидроксид висмута (III) — очень слабое основание. Поэтому соли висмута (III) легко подвергаются гидролизу, переходя в основные соли, мало растворимые в воде.

*Пентагидрат нитрата висмута*, $Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$, выкристаллизовывается из раствора, получающегося в результате взаимодействия висмута с азотной кислотой. Он растворяется в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой. При разбавлении раствора водой происходит гидролиз и выпадают основные соли, состав которых зависит от условий. Часто образуется соль состава $BiONO_3$. Радикал $BiO$ — *висмутил* — играет роль одновалентного металла:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3\,.$$

*Хлорид висмута* $BiCl_3$ — гигроскопичные кристаллы, гидролизующиеся водой до хлорида висмутила $BiOCl$.

*Сульфид висмута* $Bi_2S_3$ образуется в виде черно-бурого осадка при действии сероводорода на растворы солей висмута. Осадок не растворяется в сульфидах щелочных металлов и аммония: в отличие от мышьяка и сурьмы, висмут не образует тиосолей.

Соединения висмута (III) применяются в медицине и ветеринарии.

Действием очень сильных окислителей на соединения висмута (III) можно получить соединения висмута (V). Важнейшие из них это *висмутаты* — соли не выделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты, например висмутат калия $KBiO_3$. Эти соединения представляют собой очень сильные окислители.

Глава 18

# ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Элементы главной подгруппы шестой группы периодической системы — это *кислород, сера, селен, теллур* и *полоний*. Последний из них — радиоактивный металл; известны как природные, так и искусственно полученные его изотопы.

Во внешней электронной оболочке атомы рассматриваемых элементов содержат шесть электронов — два на $s$-орбитали и четыре на $p$-орбитали. Атом кислорода отличается от атомов других элементов подгруппы отсутствием на внешней электронной оболочке $d$-подоболочки.

Такая электронная структура атома кислорода обусловливает большие энергетические затраты на «распаривание» его электронов, не компенсируемые энергией образования новых ковалентных связей. Поэтому ковалентность кислорода, как правило, равна двум. Однако в некоторых случаях атом кислорода, обладающий неподеленными электронными парами, может выступать в качестве донора электронов и образовывать дополнительные ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму.

*Таблица 18.1. Некоторые свойства кислорода и его аналогов*

| Строение внешней электронной оболочки атома | Кислород $2s^22p^4$ | Сера $3s^23p^4$ | Селен $4s^24p^4$ | Теллур $5s^25p^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Энергия ионизации атома, эВ | 13,62 | 10,36 | 9,75 | 9,01 |
| Радиус атома, пм | 66 | 104 | 117 | 137 |
| Радиус иона $Э^{2-}$, пм | 136 | 182 | 193 | 211 |
| Температура плавления, °C | −218,8 | 119,3* | 217** | 449,8** |
| Температура кипения, °C | −183,0 | 444,6 | 685 | 990 |

*Моноклинная модификация; температура плавления ромбической модификации равна 112,8 °C.

**Тригональная модификация.

У серы и у остальных элементов подгруппы число неспаренных электронов в атоме может быть увеличено путем перевода $s$- и $p$-электронов на $d$-подуровень внешней электронной оболочки. В связи с этим указанные элементы проявляют спинвалентность, равную не только 2, но также 4 и 6.

Все элементы данной подгруппы, кроме полония, неметаллы. В своих соединениях они проявляют как отрицательную, так и положительную степень окисления. В соединениях с металлами и с водородом их степень окисления, как правило, равна −2. В соединениях с неметаллами, например с кислородом, она может иметь значение +4 или +6. Исключение при этом составляет сам кислород. По величине электроотрицательности он уступает только фтору; поэтому только в соединении с этим элементом ($OF_2$) его степень окисления положительна (+2). В соединениях со всеми другими элементами степень окисления кислорода отрицательна и обычно равна −2. В пероксиде водорода и его производных она равна −1.

Физические и химические свойства рассматриваемых элементов закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Появление новых электронных





оболочек влечет за собой увеличение радиусов атомов, уменьшение электроотрицательности, понижение окислительной активности незаряженных атомов и усиление восстановительных свойств атомов со степенью окисления −2. Поэтому неметаллические свойства, ярко выраженные у кислорода, оказываются очень ослабленными у теллура.

Некоторые свойства элементов главной подгруппы шестой группы приведены в табл. 18.1.

## 18.1. Кислород (Oxygenium)

**18.1.1.** ***Кислород в природе. Воздух.*** Кислород — самый распространенный элемент земной коры. В свободном состоянии он находится в атмосферном воздухе, в связанном виде входит в состав воды, минералов, горных пород и всех веществ, из которых построены организмы растений и животных. Массовая доля кислорода в земной коре составляет около 47%.

Природный кислород состоит из трех стабильных изотопов: $^{16}_{8}O$ (99,76%), $^{17}_{8}O$ (0,04%) и $^{18}_{8}O$ (0,2%).

Атмосферный воздух представляет собой смесь многих газов. Кроме кислорода и азота, образующих основную массу воздуха, в состав его входят в небольшом количестве благородные газы, диоксид углерода и водяные пары. Помимо перечисленных газов, в воздухе содержится еще большее или меньшее количество пыли и некоторые случайные примеси. Кислород, азот и благородные газы считаются постоянными составными частями воздуха, так как их содержание в воздухе практически повсюду одинаково (табл 18.2). Содержание же диоксида углерода, водяных паров и пыли может изменяться в зависимости от условий.

*Диоксид углерода* образуется в природе при горении дерева и угля, дыхании животных, гниении. Особенно много $CO_2$ как продукта сжигания огромных количеств топлива поступает в атмосферу в больших промышленных центрах.

*Таблица 18.2. Состав воздуха*

| Составная часть воздуха | Содержание, % | |
|---|---|---|
| | по объему | по массе |
| Азот | 78,2 | 75,5 |
| Кислород | 20,9 | 23,2 |
| Благородные газы | 0,9 | 1,3 |

В некоторых местах земного шара $CO_2$ выделяется в воздух вследствие вулканической деятельности, а также из подземных источников. Несмотря на непрерывное поступление диоксида углерода в атмосферу, содержание его в воздухе довольно постоянно и составляет в среднем около 0,03% (об.). Это объясняется поглощением диоксида углерода растениями, а также его растворением в воде.

*Водяные пары* могут находиться в воздухе в различных количествах. Содержание их колеблется от долей процента до нескольких процентов и зависит от местных условий и от температуры.

*Пыль, находящаяся в воздухе*, состоит главным образом из мельчайших частиц минеральных веществ, образующих земную кору, частичек угля, пыльцы растений, а также различных бактерий. Количество пыли в воздухе очень изменчиво: зимой ее меньше, летом больше. После дождя воздух становится чище, так как капли дождя увлекают с собой пыль.

Наконец, к случайным примесям воздуха относятся такие вещества, как сероводород и аммиак, выделяющиеся при гниении органических остатков; диоксид серы $SO_2$, получающийся при обжиге сернистых руд или при горении угля, содержащего серу; оксиды азота, образующиеся при электрических разрядах в атмосфере, и т. п. Эти примеси обычно встречаются в ничтожных количествах

и постоянно удаляются из воздуха, растворяясь в дождевой воде. Если учитывать только постоянные составные части воздуха, то его состав можно выразить данными, приведенными в табл. 18.2. Масса 1 л воздуха при 20 °C и нормальном атмосферном давлении равна 1,293 г. При температуре −140 °C и давлении около 4 МПа воздух конденсируется в бесцветную прозрачную жидкость.

Несмотря на низкую при обычном давлении температуру кипения (около −190 °C), жидкий воздух можно довольно долго сохранять в сосудах Дьюара — стеклянных или металлических сосудах с двойными стенками, из пространства между которыми воздух откачан (рис. 18.1).

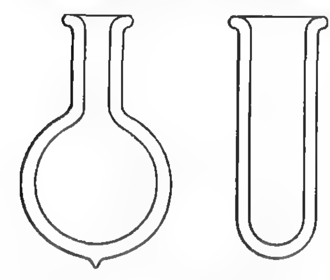


**Рис. 18.1. Сосуды Дьюара (в разрезе).**

В жидком воздухе легко переходят в твердое состояние этиловый спирт, диэтиловый эфир и многие газы. Если, например, пропускать через жидкий воздух диоксид углерода, то он превращается в белые хлопья, похожие по внешнему виду на снег. Ртуть, погруженная в жидкий воздух, становится твердой и ковкой.

Многие вещества, охлажденные жидким воздухом, резко изменяют свои свойства. Так, цинк и олово становятся настолько хрупкими, что легко превращаются в порошок, свинцовый колокольчик издает чистый звенящий звук, а замороженный резиновый мячик разбивается вдребезги, если уронить его на пол.

Поскольку температура кипения кислорода (−183 °C) лежит выше, чем температура кипения азота (−195,8 °C), то кислород легче превращается в жидкость, чем азот. Поэтому жидкий воздух богаче кислородом, чем атмосферный. При хранении жидкий воздух еще больше обогащается кислородом вследствие преимущественного испарения азота.

Жидкий воздух производят в больших количествах. Он используется главным образом для получения из него кислорода, азота и благородных газов; разделение производят путем ректификации — дробной перегонки.

**18.1.2.** ***Получение и свойства кислорода.*** В настоящее время в промышленности кислород получают из воздуха (см. разд. 18.1.1). В лабораториях пользуются кислородом промышленного производства, поставляемым в стальных баллонах под давлением около 15 МПа. Важнейшим лабораторным способом его получения служит электролиз водных растворов щелочей. Небольшие количества кислорода можно также получать взаимодействием раствора перманганата калия с подкисленным раствором пероксида водорода или термическим разложением некоторых кислородсодержащих веществ, например перманганата калия:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow .$$

Кислород — бесцветный газ, не имеющий запаха. Он немного тяжелее воздуха: масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г, а 1 л воздуха 1,293 г. Кислород растворяется в воде, хотя и в небольших количествах: 100 объемов воды при 0 °C растворяют 4,9, а при 20 °C — 3,1 объема кислорода.

Кислород образует двухатомные молекулы, характеризующиеся высокой прочностью: стандартная энтальпия атомизации кислорода равна 498 кДж/моль. При комнатной температуре его диссоциация на атомы ничтожна; лишь при 1500 °C она становится заметной.

Как уже упоминалось, магнитные свойства кислорода указывают на наличие в молекуле $O_2$ двух неспаренных электронов. Эти электроны размещаются на разрыхляющих молекулярных $\pi$-орбиталях. Парамагнитность кислорода проявляется, в частности, в том, что жидкий кислород притягивается магнитом.



Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона. С большинством элементов он взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, золота и платины). Скорость взаимодействия кислорода как с простыми, так и со сложными веществами зависит от природы вещества и от температуры. Некоторые вещества, например оксид азота (II), гемоглобин крови, уже при комнатной температуре соединяются с кислородом воздуха со значительной скоростью. Многие реакции окисления ускоряются катализаторами. Например, в присутствии дисперсной платины смесь водорода с кислородом воспламеняется при комнатной температуре. Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является выделение теплоты и света. Такой процесс называется *горением*.

Горение в чистом кислороде происходит гораздо энергичнее, чем в воздухе. Хотя при этом выделяется такое же количество теплоты, как и при горении в воздухе, но процесс протекает быстрее и выделяющаяся теплота не тратится на нагревание азота воздуха; поэтому температура горения в кислороде значительно выше, чем в воздухе.

Кислород играет исключительно важную роль в природе. При участии кислорода совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание. Важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — тление и гниение погибших животных и растений; при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном результате в $CO_2$, воду и азот), а последние вновь вступают в общий круговорот веществ в природе.

Применение кислорода весьма многообразно. Его применяют для интенсификации химических процессов во многих производствах (например, в производстве серной и азотной кислот, в доменном процессе). Кислородом пользуются для получения высоких температур, для чего различные горючие газы (водород, ацетилен) сжигают в специальных горелках. Кислород используют в медицине при затрудненном дыхании.

Смеси жидкого кислорода с угольным порошком, древесной мукой или другими горючими веществами называются оксиликвитами. Они обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются при подрывных работах.

**18.1.3.** ***Озон.*** При пропускании кислорода или воздуха через электрический разряд появляется характерный запах, причиной которого является образование нового вещества — *озона*. Озон можно получить из совершенно чистого сухого кислорода; отсюда следует, что он состоит только из кислорода и представляет собой его аллотропическое видоизменение.

Молекулярная масса озона приближенно равна 48. Атомная же масса кислорода близка к 16; следовательно, молекула озона состоит из трех атомов кислорода.

Для получения озона пользуются действием тихих электрических разрядов на кислород. Приборы, служащие для этой цели, называются *озонаторами*.

Образование озона из кислорода можно выразить уравнением

$$3O_{2(г)} = 2O_{3(г)}, \quad \Delta H = +285 \text{ кДж},$$

из которого следует, что стандартная энтальпия образования озона положительна и равна 142,5 кДж/моль. Кроме того, как показывают коэффициенты уравнения, в ходе этой реакции из трех молекул газа получаются две молекулы, т. е. энтропия системы уменьшается. В итоге, стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемой реакции также положительно (163 кДж/моль озона). Таким образом, реакция превращения кислорода в озон самопроизвольно протекать не может: для ее осуществления необходима затрата энергии. Обратная же реакция — распад озона — протекает самопроизвольно, так как в ходе этого процесса

энергия Гиббса системы уменьшается. Иначе говоря, озон — неустойчивое вещество.

Молекула озона построена в форме равнобедренного треугольника. Ее структура схематически изображена на рис. 18.2. В молекуле реализуются трехцентровые $\sigma$- и $\pi$-молекулярные орбитали, которые приближенно можно построить исходя из того, что наиболее эффективно взаимодействуют атомные орбитали близких энергий и подходящей симметрии. Такой прием мы применяли уже неоднократно.

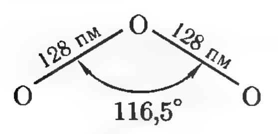



**Рис. 18.2. Схема строения молекулы озона.**

На рис. 18.3 представлена такая схема МО.

Валентные $2s$-АО трех атомов кислорода, перекрываясь, дают три МО: связывающую, несвязывающую и разрыхляющую $\sigma$-типа, относительные энергии которых условно показаны в нижней части справа на рис. 18.3. Из трех $p$-АО каждого из атомов кислорода две всегда находятся в плоскости молекулы (пусть это будет плоскость $xy$). Эти $p$-АО ($p_x$ и $p_y$) всех трех атомов кислорода перекрываются между собой и дают еще две тройки орбиталей $\sigma$-типа: по связывающей, несвязывающей и разрыхляющей. Связывающие орбитали $\sigma_{px}^{\text{св}}$ и $\sigma_{py}^{\text{св}}$ несколько отличаются друг от друга по энергии, так как при валентном угле в молекуле озона, равном 116,5°, $p$-орбитали одинаковой направленности (например, $p_x$ атома $O_{(1)}$ и $p_x$ атома $O_{(2)}$) перекрываются друг с другом несколько больше, чем другие две $p$-АО одинаковой направленности ($p_y$-орбитали). По этой же причине различаются энергии и разрыхляющих МО $\sigma_{px}^*$ и $\sigma_{py}^*$.

$p_z$-Орбитали, расположенные перпендикулярно плоскости молекулы, образуют МО $\pi$-симметрии, расщепление которых меньше, чем расщепление $\sigma$-МО из-за меньшего перекрывания. Каждый из атомов кислорода имеет шесть валентных электронов, значит, в молекуле озона их восемнадцать. Эти электроны располагаются на девяти МО, давая электронную конфигурацию молекулы $O_3$ $[(\sigma_s^{\text{св}})^2(\sigma_s^0)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{px}^{\text{св}})^2(\sigma_{py}^{\text{св}})^2(\pi_{pz}^{\text{св}})^2\ (\sigma_{px}^0)^2(\sigma_{py}^0)^2(\pi_{pz}^0)^2]$. На две химические связи между тремя атомами приходится порядок связи, равный трем, значит, порядок каждой из связей O——O в молекуле озона равен 1,5. Поэтому более точно структурную формулу озона следует изображать с указанием трехцентровых МО $\sigma$- и $\pi$-симметрии:

```
    O
  ⁄ ⌒ ⁀
O       O
```

При обычных условиях озон — газ. От кислорода его можно отделить сильным охлаждением; озон конденсируется в синюю жидкость, кипящую при −111,9 °C.

Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объемов воды при 0 °C растворяют 49 объемов озона.

Озон — один из сильнейших окислителей. Он окисляет все металлы, кроме золота и платиновых металлов, а также большинство неметаллов. Он переводит низшие оксиды в высшие, а сульфиды металлов — в их сульфаты. В ходе большинства этих реакций молекула озона теряет один атом кислорода, переходя в молекулу $O_2$.

Из раствора йодида калия озон выделяет йод:

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2\,.$$

Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную растворами KI и крахмала, то она тотчас же синеет. Этой реакцией пользуются для обнаружения озона.



Как сильный окислитель озон убивает бактерии и потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха. Озон ядовит. Предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное $10^{-5}$%. При этой концентрации хорошо ощущается его запах. В приземном слое атмосферы содержание озона обычно лежит в пределах $10^{-7}$–$10^{-6}$%; он образуется в атмосфере при электрических разрядах.

Большое значение для жизнедеятельности на Земле играет озоновый слой в стратосфере. Его биологическое значение заключается в том, что озон поглощает основную часть ультрафиолетового излучения Солнца, падающего на землю. Это излучение оказывает губительное действие на растительный и животный мир. Считается, что оксиды азота (разд. 17.1), являющиеся продуктами выброса двигателей реактивных самолетов, ракет, химических предприятий по производству минеральных удобрений; фреоны (разд. 29.9), применяющиеся в качестве пропеллентов в аэрозольных баллонах с освежителями воздуха, чистящими средствами, в качестве хладоагентов в холодильных машинах и др. разрушают озоновый слой и приводят к образованию кислотных дождей. Некоторые из протекающих реакций показаны ниже:

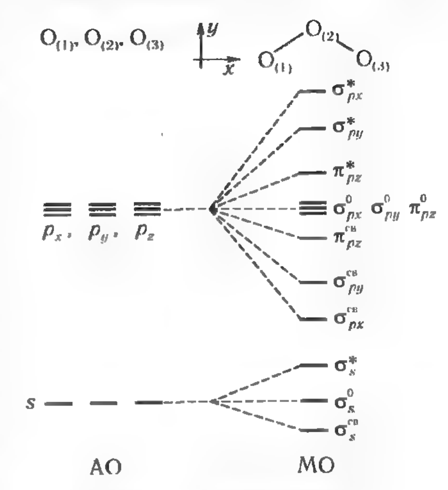



**Рис. 18.3. Приближенная схема МО озона.**

$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2\,;$$
$$NO_2 + OH \longrightarrow HNO_3\,;$$
$$CF_2Cl_2 \longrightarrow Cl + CF_2Cl\,;$$
$$O_3 + Cl \longrightarrow ClO + O_2\,.$$

Поэтому в ряде стран производство и применение фреонов запрещено или сокращается. Необходимо и сокращение выбросов монооксида азота химическими предприятиями.

## 18.2. Сера, селен, теллур

**18.2.1.** ***Сера в природе. Получение серы.*** Сера (Sulfur) встречается в природе как в свободном состоянии (самородная сера), так и в различных соединениях. В России залежи самородной серы находятся по берегам Волги.

Очень распространены соединения серы с различными металлами. Многие из них являются ценными рудами (например, свинцовый блеск PbS, цинковая обманка ZnS, медный блеск $Cu_2S$) и служат источником получения цветных металлов.

Из соединений серы в природе распространены также сульфаты, главным образом, кальция и магния. Наконец, соединения серы содержатся в организмах растений и животных.

Общее содержание серы в земной коре составляет приблизительно 0,1%.

Самородная сера содержит посторонние вещества, для отделения которых пользуются способностью серы легко плавиться. Однако сера, полученная выплавкой из руды (комовая сера), обычно содержит еще много примесей. Дальнейшую ее очистку производят перегонкой в рафинировочных печах, где сера нагревается до кипения. Пары серы поступают в выложенную кирпичом камеру. Вначале, пока камера холодная, сера

прямо переходит в твердое состояние и осаждается на стенках в виде светло-желтого порошка (*серный цвет*). Когда камера нагреется выше 120 °C, пары конденсируются в жидкость, которую выпускают из камеры в формы, где она и застывает в виде палочек. Полученная таким образом сера называется *черенковой*.

Важным источником получения серы служит *железный колчедан* $FeS_2$, называемый также *пиритом*, и полиметаллические руды, содержащие сернистые соединения меди, цинка и других цветных металлов. Некоторое количество серы (газовая сера) получают из газов, образующихся при коксовании и газификации угля.

**18.2.2.** ***Свойства и применение серы.*** При обычных давлениях сера образует хрупкие кристаллы желтого цвета, плавящиеся при 112,8 °C; плотность ее 2,07 г/см$^3$. Она нерастворима в воде, но довольно хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле и некоторых других жидкостях. При испарении этих жидкостей сера выделяется из раствора в виде прозрачных желтых кристаллов ромбической системы, имеющих форму октаэдров, у которых обычно часть углов или ребер как бы срезана (рис. 18.4). Эта модификация серы называется *ромбической*.

Иной формы кристаллы получаются, если медленно охлаждать расплавленную серу и, когда она частично затвердеет, слить еще не успевшую застыть жидкость. При этих условиях стенки сосуда оказываются покрытыми изнутри длинными темно-желтыми игольчатыми кристаллами моноклинной системы (рис. 18.4). Эта модификация серы называется *моноклинной*. Она имеет плотность 1,96 г/см$^3$, плавится при 119,3 °C и устойчива только при температуре выше 96 °C. При более низкой температуре кристаллы моноклинной серы светлеют, превращаясь в октаэдры ромбической серы.

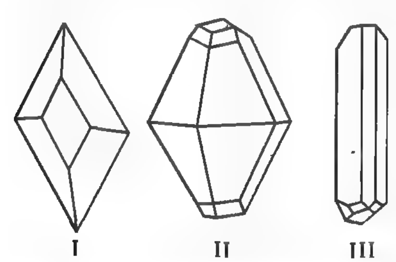



**Рис. 18.4. Кристаллы ромбической (I и II) и моноклинной (III) серы.**

Определение молекулярной массы серы по понижению температуры замерзания ее растворов в бензоле приводит к заключению, что молекулы серы состоят из восьми атомов ($S_8$). Из таких же молекул $S_8$, имеющих кольцевое строение, построены кристаллы ромбической и моноклинной серы. Таким образом, различие в свойствах кристаллических модификаций серы обусловлено не различным числом атомов в молекулах (как, например, в молекулах кислорода и озона), а неодинаковой структурой кристаллов.

Интересны изменения, которые претерпевает сера, если медленно нагревать ее до кипения. При 112,8 °C она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, и при температуре около 250 °C становится настолько вязкой, что не выливается из опрокинутого сосуда. Выше 300 °C жидкая сера снова становится подвижной, но цвет ее остается таким же темным. Наконец, при 444,6 °C сера закипает, образуя оранжево-желтые пары. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке.

Описанные изменения имеют следующее объяснение. При температурах, превышающих 150—160 °C, кольцевые молекулы серы $S_8$ начинают разрываться. Образующиеся цепочки атомов соединяются друг с другом — получаются длинные цепи, вследствие чего вязкость расплава сильно увеличивается. Дальнейшее нагревание приводит к разрыву этих цепей, и вязкость серы вновь снижается.



Если расплавленную серу, нагретую до кипения, вылить тонкой струей в холодную воду, то она превращается в мягкую резиноподобную коричневую массу, растягивающуюся в нити. Эта модификация серы называется *пластической* серой. Пластическая сера уже через несколько часов становится хрупкой, приобретает желтый цвет и постепенно превращается в ромбическую.

В парах серы с увеличением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$. При 800—1400 °C пары серы состоят главным образом из молекул $S_2$, при 1700 °C — из атомов.

Сера — типичный неметалл. Со многими металлами, например с медью, железом, цинком, сера соединяется непосредственно с выделением большого количества теплоты. Она соединяется также почти со всеми неметаллами, но далеко не так легко и энергично, как с металлами.

Сера широко используется в народном хозяйстве. В резиновой промышленности ее применяют для превращения каучука в резину; свои ценные свойства каучук приобретает только после смешивания с серой и нагревания до определенной температуры. Такой процесс называется *вулканизацией* каучука (разд. 31.1.1). Каучук с очень большим содержанием серы называют *эбонитом*; это хороший электрический изолятор.

В виде серного цвета серу используют для уничтожения некоторых вредителей растений. Она применяется также для приготовления спичек, ультрамарина (синяя краска), сероуглерода и ряда других веществ. В странах, богатых серой, она служит сырьем для получения серной кислоты.

**18.2.3.** ***Сероводород. Сульфиды.*** При высокой температуре сера взаимодействует с водородом, образуя газ сероводород.

Практически сероводород обычно получают действием разбавленных кислот на сернистые металлы, например на сульфид железа:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow .$$

Сероводород — бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при −60,3 °C и затвердевает при −85,6 °C. На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем, образуя диоксид серы и воду:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 .$$

Если внести в пламя сероводорода какой-нибудь холодный предмет, например фарфоровую чашку, то температура пламени значительно понижается и сероводород окисляется только до свободной серы, оседающей на чашке в виде желтого налета:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S .$$

Сероводород легко воспламеняется; смесь его с воздухом взрывается. *Сероводород очень ядовит.* Длительное вдыхание воздуха, содержащего этот газ даже в небольших количествах, вызывает тяжелые отравления.

При 20 °C один объем воды растворяет 2,5 объема сероводорода. Раствор сероводорода в воде называется *сероводородной водой*. При стоянии на воздухе, особенно на свету, сероводородная вода скоро становится мутной от выделяющейся серы. Это происходит в результате окисления сероводорода кислородом воздуха (см. предыдущую реакцию). Раствор сероводорода в воде обладает свойствами кислоты.

Сероводород — слабая двухосновная кислота. Она диссоциирует ступенчато и в основном по первой ступени:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad (K_{к1} = 6 \cdot 10^{-8}).$$

Диссоциация по второй ступени

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad (K_{к2} = 10^{-14})$$

протекает в ничтожно малой степени.

Сероводород — сильный восстановитель. При действии сильных окислителей он окисляется до диоксида серы или до серной кислоты; глубина окисления зависит от условий: температуры, pH раствора, концентрации окислителя. Например, реакция с хлором обычно протекает до образования серной кислоты:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl.$$

Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах минеральных источников. Кроме того, он образуется при разложении белков погибших животных и растений, а также при гниении пищевых отбросов.

Средние соли сероводорода называются *сульфидами*. Их можно получать различными способами, в том числе непосредственным соединением металлов с серой. Смешав, например, железные опилки с порошком серы и нагрев смесь в одном месте, можно легко вызвать реакцию железа с серой, которая дальше идет сама и сопровождается выделением большого количества теплоты:

$$Fe_{(к)} + S_{(к)} = FeS_{(к)}, \quad \Delta H = -100,4 \text{ кДж}.$$

Многие сульфиды можно получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов. Например, при пропускании сероводорода через раствор какой-нибудь соли меди (II) появляется черный осадок сульфида меди (II)

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$Cu^{2+} + H_2S = CuS\downarrow + 2H^+.$$

Несмотря на то, что в ходе реакции получается кислота, CuS выпадает в осадок: сульфид меди не растворяется ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Но при действии сероводорода на раствор какой-либо соли железа (II) осадка не получается — сульфид железа (II) FeS нерастворим в воде, но растворяется в кислотах. Это различие обусловлено тем, что произведение растворимости CuS много меньше произведения растворимости FeS. О взаимодействии сульфидов металлов с кислотами более подробно говорится в разделе 8.11.

Некоторые сульфиды растворимы в воде, например, $Na_2S$ и $K_2S$. Понятно, что они не могут быть получены из солей соответствующих металлов действием сероводорода или других сульфидов.

Различиями в растворимости сульфидов пользуются в аналитической химии для последовательного осаждения металлов из растворов их солей.

Сульфиды, как соли очень слабой кислоты, подвергаются гидролизу. Например, $Na_2S$ при растворении в воде почти целиком гидролизуется с образованием кислой соли — гидросульфида натрия

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

или

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-.$$

Серебряные и медные предметы чернеют в воздухе и в воде, содержащих сероводород. Это происходит оттого, что они покрываются налетом соответствующего сульфида. При этом окислителем служит кислород, находящийся в воздухе или растворенный в воде:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O.$$



При взбалтывании раствора какого-нибудь сульфида, например сульфида натрия, с серой последняя растворяется в нем, и после выпаривания получается остаток, содержащий, кроме сульфида натрия, также соединения с бо́льшим содержанием серы — от $Na_2S_2$ до $Na_2S_5$. Такие соединения называются *полисульфидами* или *многосернистыми* металлами.

Среди сульфидов имеется много соединений переменного состава. Например, сульфид железа (II) может иметь состав от $FeS_{1,01}$ до $FeS_{1,14}$.

Природные сульфиды составляют основу руд цветных и редких металлов и широко используются в металлургии. Некоторые из них служат также сырьем для получения серной кислоты. В этих же целях используется и природный полисульфид — железный колчедан (пирит) $FeS_2$ (см. разд. 18.2.1 и 18.2.4). Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов находят применение в химической и в легкой промышленности. Так, $Na_2S$, CaS и BaS применяются в кожевенном производстве для удаления волосяного покрова с кож. Сульфиды щелочноземельных металлов, цинка и кадмия служат основой люминофоров. Некоторые сульфиды обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронной технике.

**18.2.4. *Диоксид серы. Сернистая кислота.*** *Диоксид серы* $SO_2$ образуется при сжигании серы в воздухе или кислороде. Он получается также при прокаливании на воздухе («обжигании») сульфидов металлов, например железного колчедана:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

По этой реакции диоксид серы получают обычно в промышленности (о других промышленных способах получения $SO_2$ см. в разд. 18.2.6).

Диоксид серы — бесцветный газ («сернистый газ») с резким запахом горящей серы. Он довольно легко конденсируется в бесцветную жидкость, кипящую при −10,0 °C. При испарении жидкого $SO_2$ происходит сильное понижение температуры (до −50 °C).

Диоксид серы хорошо растворяется в воде (около 40 объемов в 1 объеме воды при 20 °C); при этом частично происходит реакция с водой и образуется сернистая кислота:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3.$$

Таким образом, диоксид серы является ангидридом сернистой кислоты. При нагревании растворимость $SO_2$ уменьшается и равновесие смещается влево; постепенно весь диоксид серы снова выделяется из раствора.

Молекула $SO_2$ построена аналогично молекуле озона. Ядра составляющих ее атомов образуют равнобедренный треугольник:

```
   S
 ⫽   ⫽
O     O
```

Диоксид серы применяют для получения серной кислоты, а также (в значительно меньших количествах) для беления соломы, шерсти, шелка и как дезинфицирующее средство (для уничтожения плесневых грибков в подвалах, погребах, винных бочках, бродильных чанах).

*Сернистая кислота* $H_2SO_3$ — очень непрочное соединение. Она известна только в водных растворах. При попытках выделить сернистую кислоту она распадается на $SO_2$ и воду. Например, при действии концентрированной серной кислоты на сульфит натрия вместо сернистой кислоты выделяется диоксид серы:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Раствор сернистой кислоты необходимо предохранять от доступа воздуха, иначе она, поглощая из воздуха кислород, медленно окисляется в серную кислоту:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4\,.$$

Сернистая кислота — хороший восстановитель. Например, свободные галогены восстанавливаются ею в галогеноводороды:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl\,.$$

Однако при взаимодействии с сильными восстановителями сернистая кислота может играть роль окислителя. Так, реакция ее с сероводородом в основном протекает согласно уравнению:

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S\downarrow + 3H_2O\,;$$
$$1\,|\,S^{+4} + 4e^- = S^0$$
$$2\,|\,S^{-2} - 2e^- = S^0.$$

Будучи двухосновной ($K_{к1} \approx 2 \cdot 10^{-2}$, $K_{к2} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$), сернистая кислота образует два ряда солей. Средние ее соли называются *сульфитами*, кислые — *гидросульфитами*[1].

Как и кислота, сульфиты и гидросульфиты являются восстановителями. При их окислении получаются соли серной кислоты. Сульфиты наиболее активных металлов при прокаливании разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов (реакция самоокисления-самовосстановления):

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4\,;$$
$$3\,|\,S^{+4} - 2e^- = S^{+6}$$
$$1\,|\,S^{+4} + 6e^- = S^{-2}\,.$$

Сульфиты калия и натрия применяются для отбеливания некоторых материалов, в текстильной промышленности при крашении тканей, в фотографии. Раствор $Ca(HSO_3)_2$ (эта соль существует только в растворе) применяется для переработки древесины в так называемую сульфитную целлюлозу, из которой потом получают бумагу.

**18.2.5.** ***Триоксид серы. Серная кислота.*** Диоксид серы может присоединять кислород, переходя при этом в *триоксид серы*. При обычных условиях эта реакция протекает чрезвычайно медленно. Гораздо быстрее и легче она проходит при повышенной температуре в присутствии катализаторов.

Триоксид серы представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость плотностью 1,92 г/см$^3$, кипящую при 44,7 °C и кристаллизующуюся при 16,8 °C. При хранении, особенно в присутствии следов влаги, это вещество видоизменяется, превращаясь в длинные шелковистые кристаллы.

Свободные молекулы $SO_3$ (в газообразном состоянии) построены в форме правильного треугольника, в центре которого находится атом серы, а в вершинах — атомы кислорода. Как и в молекуле $SO_2$, атом серы находится здесь в состоянии $sp^2$-гибридизации; в соответствии с этим ядра всех четырех атомов, входящих в состав молекулы $SO_3$, расположены в одной плоскости, а валентные углы OSO равны 120°:

O
‖
S
O O

[1] Гидросульфитом натрия иногда неправильно называют дитионит натрия $Na_2S_2O_4$ — натриевую соль дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$.



Атом серы в молекуле $SO_3$ связан с атомами кислорода тремя двухцентровыми $\sigma$-связями и одной четырехцентровой $\pi$-связью. Кроме того, за счет неподеленных $2p$-электронных пар атомов кислорода и свободных $3d$-орбиталей атома серы здесь возможно образование дополнительных ковалентных связей, подобно тому, как это имеет место в молекуле $Cl_2$ (разд. 19.2.1).

Триоксид серы — ангидрид серной кислоты; последняя образуется при взаимодействии $SO_3$ с водой:

$$SO_{3(ж)} + H_2O_{(ж)} = H_2SO_{4(ж)}, \quad \Delta H = -88 \text{ кДж}.$$

Структура молекул серной кислоты соответствует формуле:

H—O   O
S
H—O   O

Безводная $H_2SO_4$ — бесцветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при 10,3 °C.

При нагревании безводная серная кислота (так называемый «моногидрат») отщепляет $SO_3$, который улетучивается. Отщепление идет до тех пор, пока не получится азеотропный раствор. Он содержит 98,3% (масс.) $H_2SO_4$ и 1,7% (масс.) воды. Этот раствор кипит и перегоняется без изменения состава при 338,8 °C. Азеотропный раствор в конечном счете получается и при перегонке разбавленной серной кислоты. В этом случае отгоняется преимущественно вода до тех пор, пока концентрация кислоты не достигает 98,3% (масс.).

При растворении серной кислоты в воде образуются гидраты и выделяется очень большое количество теплоты. Поэтому смешивать концентрированную серную кислоту с водой следует с осторожностью. Во избежание разбрызгивания разогретого поверхностного слоя раствора, надо вливать серную кислоту (как более тяжелую) в воду небольшими порциями или тонкой струйкой: ни в коем случае не следует вливать воду в кислоту.

Серная кислота жадно поглощает пары воды и поэтому часто применяется для осушения газов. Способностью поглощать воду объясняется и обугливание многих органических веществ, особенно относящихся к классу углеводов (клетчатка, сахар и др.), при действии на них концентрированной серной кислоты. В состав углеводов водород и кислород входят в таком же отношении, в каком они находятся в воде. Серная кислота отнимает от углеводов водород и кислород, которые образуют воду, а углерод выделяется в виде угля.

Концентрированная серная кислота, особенно горячая, — энергичный окислитель. Она окисляет HI и HBr (но не HCl) до свободных галогенов, уголь — до $CO_2$, серу — до $SO_2$. Указанные реакции выражаются уравнениями:

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O\,,$$
$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O\,,$$
$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O\,,$$
$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2\uparrow + 2H_2O\,.$$

Разбавленная серная кислота окисляет металлы за счет иона водорода, а концентрированная — за счет серы (VI). Подробнее о взаимодействии серной кислоты с металлами см. разд. 11.3.2.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. По первой ступени в растворах невысокой концентрации она подвергается протолизу практически нацело:

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-\,.$$

Протолиз по второй ступени

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

протекает в меньшей степени. Константа кислотности серной кислоты по второй ступени, выраженная через активности ионов, $K_{к2} = 10^{-2}$.

Как кислота двухосновная, серная кислота образует два ряда солей: средние и кислые. Средние соли серной кислоты называются *сульфатами*, а кислые — *гидросульфатами*.

Большинство солей серной кислоты довольно хорошо растворяется в воде. К практически нерастворимым относятся сульфаты бария $BaSO_4$, стронция $SrSO_4$ и свинца $PbSO_4$. Мало растворим сульфат кальция $CaSO_4$. Произведение растворимости $BaSO_4$ равно $1,1 \cdot 10^{-10}$, $SrSO_4$ $3,2 \cdot 10^{-7}$, $PbSO_4$ $1,6 \cdot 10^{-8}$, $CaSO_4$ $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Сульфат бария нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах. Поэтому образование белого нерастворимого в кислотах осадка при действии на какой-нибудь раствор солью бария служит указанием на присутствие в этом растворе ионов $SO_4^{2-}$:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow .$$

Таким образом, растворимые соли бария служат реактивом на сульфат-ион.

К важнейшим солям серной кислоты относятся следующие.

*Сульфат натрия* $Na_2SO_4$. Кристаллизуется из водных растворов с десятью молекулами воды ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и в таком виде называется *глауберовой солью* по имени И. Р. Глаубера, который первым получил ее действием серной кислоты на хлорид натрия. Безводная соль применяется при изготовлении стекла.

*Сульфат калия* $K_2SO_4$. Бесцветные кристаллы, хорошо растворимы в воде. Образует ряд двойных солей, в частности квасцы (см. ниже).

*Сульфат магния* $MgSO_4$. Содержится в морской воде. Из растворов кристаллизуется в виде гидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

*Сульфат кальция* $CaSO_4$. Встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Используется для получения вяжущего материала — алебастра (см. гл. 34).

Безводный сульфат кальция называется *ангидритом*.

*Купоросы*. Так называются сульфаты меди, железа, цинка и некоторых других металлов, содержащие кристаллизационную воду.

*Медный купорос* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ образует синие кристаллы. Применяется для электролитического покрытия металлов медью, для приготовления некоторых минеральных красок, а также в качестве исходного вещества при получении других соединений меди. В сельском хозяйстве разбавленным раствором медного купороса пользуются для опрыскивания растений и протравливания зерна перед посевом, чтобы уничтожить споры вредных грибков.

*Железный купорос* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — см. разд. 26.1.2.

*Квасцы*. Если к раствору сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ прибавить раствор сульфата калия $K_2SO_4$ и оставить жидкость кристаллизоваться, то из нее выделяются красивые бесцветные кристаллы состава $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ или $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — додекагидрат сульфата алюминия-калия. Это *алюмокалиевые квасцы* — двойная соль серной кислоты и металлов калия и алюминия.

Двойные соли существуют только в твердом виде. Раствор алюмокалиевых квасцов в воде содержит ионы $K^+$, $Al^{3+}$ и $SO_4^{2-}$.

Вместо алюминия в состав квасцов могут входить другие трехвалентные металлы — железо, хром, а вместо калия — натрий или аммоний. Например, хромокалиевые квасцы имеют состав $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.



**Дисерная кислота. Олеум.** Раствор триоксида серы в серной кислоте называется *олеумом*. Он широко применяется в промышленности, например, для очистки нефтепродуктов, для производства некоторых красителей, взрывчатых веществ.

В олеуме часть молекул $SO_3$ соединяется с серной кислотой. При этом получается *дисерная, или пиросерная, кислота* $H_2S_2O_7$:

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7 .$$

При охлаждении олеума дисерная кислота выделяется в виде бесцветных кристаллов.

Соли дисерной кислоты — *дисульфаты* или *пиросульфаты* получаются нагреванием гидросульфатов. Например:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O .$$

При нагревании выше температуры плавления дисульфаты разлагаются с выделением $SO_3$, переходя в сульфаты:

$$K_2S_2O_7 = SO_3 + K_2SO_4 .$$

**18.2.6. *Получение и применение серной кислоты.*** В промышленности серная кислота получается окислением диоксида серы $SO_2$ до триоксида с последующим взаимодействием $SO_3$ с водой.

Необходимый для производства кислоты диоксид серы получают в технике различными способами. Наиболее распространенным из них является обжиг железного колчедана при доступе воздуха (см. разд. 18.2.4).

Вместо пирита обжигу также подвергают *флотационный колчедан* — продукт флотации (см. разд. 11.3.3) медных руд с низким содержанием меди — и *углистый колчедан*, получаемый при обогащении каменных углей с высоким содержанием серы.

Образующийся при обжиге колчедана оксид железа (III) («колчеданный огарок») удаляется из печей и может быть использован для получения железа, а смесь диоксида серы с кислородом и азотом воздуха пропускается через очистительные аппараты, в которых она освобождается от пыли и других примесей.

Диоксид серы получают также сжиганием серы. В этом случае образуется газ, свободный от вредных примесей; поэтому отпадает необходимость в очистительных аппаратах, что значительно упрощает производство серной кислоты.

Важным источником получения диоксида серы служат отходящие газы заводов цветной металлургии. Значение этого источника видно хотя бы из того, что при выплавке 1 т меди образуется 7,5 т $SO_2$, из которого можно получить более 10 т серной кислоты.

Большое количество $SO_2$ извлекают из топочных газов, особенно получаемых при сжигании каменного угля, содержащего много серы.

Сырьем для получения $SO_2$ служит также гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрит $CaSO_4$. Эти минералы при 1350—1400 °C разлагаются с образованием $SO_2$:

$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2 .$$

Если прокаливать гипс, смешанный в необходимой пропорции с оксидом железа (III) $Fe_2O_3$, оксидом алюминия $Al_2O_3$ и кремнеземом $SiO_2$, то одновременно с диоксидом серы получается цемент.

При получении серной кислоты $SO_2$ окисляют двумя методами: контактным и нитрозным.

*Контактный метод* основан на присоединении кислорода к диоксиду серы при соприкосновении (контакте) этих газов с катализатором. Обязательным условием успешного протекания процесса является полное удаление примесей

из реакционных газов, так как даже ничтожные следы некоторых веществ (соединений мышьяка, фосфора и др.) «отравляют» катализатор, вызывая быструю потерю им своей активности.

В качестве катализатора для окисления $SO_2$ применяют ванадиевый ангидрид $V_2O_5$.

При получении серной кислоты контактным методом смесь диоксида серы и воздуха после освобождения от примесей проходит через подогреватель, обогреваемый выходящими из контактного аппарата газами, и поступает в контактный аппарат. На катализаторе происходит окисление $SO_2$ в $SO_3$, сопровождающееся выделением значительного количества теплоты:

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2SO_{3(г)}, \quad \Delta H = +197 \text{ кДж}.$$

Увеличение содержания кислорода в смеси повышает выход $SO_3$, смещая равновесие вправо. При 450 °C и избытке кислорода степень превращения $SO_2$ в $SO_3$ достигает 95—97%.

Образовавшийся в контактном аппарате триоксид серы пропускают в 96—98%-ную серную кислоту, которая, насыщаясь $SO_3$, превращается в олеум.

*Нитрозный метод.* Контактный метод получения серной кислоты стал применяться сравнительно недавно. До этого серную кислоту получали исключительно нитрозным методом, сущность которого заключается в окислении диоксида серы диоксидом азота $NO_2$ в присутствии воды.

Газообразный диоксид азота реагирует с диоксидом серы согласно уравнению:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Отдавая диоксиду серы часть кислорода, $NO_2$ превращается в другой газ — оксид азота (II) NO. Последний взаимодействует с кислородом воздуха, в результате чего вновь образуется диоксид азота

$$2NO + O_2 = 2NO_2,$$

который идет на окисление новых порций $SO_2$.

Таким образом, при производстве серной кислоты NO служит по существу катализатором, ускоряющим процесс окисления диоксида серы.

Промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты. Они различаются между собой концентрацией, а также содержанием примесей. Бóльшая часть производимой кислоты имеет плотность 1,825—1,84 г/см$^3$, что соответствует массовой доле $H_2SO_4$ от 91 до 94%.

Серная кислота — один из важнейших продуктов *основной химической промышленности*; к последней относится производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора. Основным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений. Она служит также для получения многих других кислот, применяется в большом количестве в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, для очистки керосина, нефтяных масел и продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола), при изготовлении красок, травлении черных металлов (снятие окалины).

**18.2.7.** ***Пероксодисерная кислота.*** При электролизе 50% раствора серной кислоты на катоде разряжаются ионы водорода, а на аноде $HSO_4^-$. Последние, теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют *пероксодисерную*, или *надсерную кислоту* $H_2S_2O_8$:

$$2HSO_4^- - 2e^- = H_2S_2O_8.$$

Пероксодисерная кислота является производным пероксида водорода и промежуточным продуктом при получении последней электрохимическим путем. Строение ее



можно выразить формулой:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & & & O & & & & & & O & & \\ & & & & \| & & & & & & \| & & \\ H & — & O & — & S & — & O & — & O & — & S & — & O & — & H \\ & & & & \| & & & & & & \| & & \\ & & & & O & & & & & & O & & \end{array}$$

Как и в пероксиде водорода, два атома кислорода связаны здесь ковалентной связью, образуя «цепочку», характерную для пероксидов. Такие кислоты получили общее название *пероксокислот* (*надкислот*) и, кроме серы, известны для ряда других элементов.

Все пероксокислоты обладают, подобно пероксидам, сильными окислительными свойствами.

Соли пероксодисерной кислоты — *пероксодисульфаты* — применяются для некоторых технических целей, как средство для отбелки и в качестве окислителей в лабораторной практике.

**18.2.8.** ***Тиосерная кислота.*** Если прокипятить водный раствор сульфита натрия $Na_2SO_3$ с серой и, отфильтровав излишек серы, оставить охлаждаться, то из раствора выделяются бесцветные прозрачные кристаллы нового вещества, состав которого выражается формулой $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Это вещество — натриевая соль *тиосерной кислоты* $H_2S_2O_3$ [2]. Структурная формула тиосерной кислоты имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ccccc} H—O & & & & O \\ & \diagdown & & \diagup\!\!\diagup & \\ & & S & & \\ & \diagup & & \diagdown\!\!\diagdown & \\ H—O & & & & S \end{array}$$

Тиосерная кислота неустойчива. Уже при комнатной температуре она распадается. Значительно устойчивее ее соли — *тиосульфаты*. Из них наиболее употребителен пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, известный также под неправильным названием «гипосульфит».

При добавлении к раствору тиосульфата натрия какой-нибудь кислоты, например соляной, появляется запах диоксида серы и через некоторое время жидкость становится мутной от выделившейся серы.

По-видимому, вначале образуется тиосерная кислота

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl,$$

которая далее разлагается согласно уравнению:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow.$$

Изучение свойств тиосульфата натрия приводит к выводу, что атомы серы, входящие в его состав, имеют различную степень окисления: у одного из них степень окисления +4, у другого 0.

Тиосульфат натрия — восстановитель. Хлор, бром и другие сильные окислители окисляют его до серной кислоты или до ее соли. Например:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl.$$

---

[2] Вещества, которые можно рассматривать как получающиеся из кислородсодержащих кислот путем замещения в них части кислорода серой, называются *тиокислотами*, а соответствующие им соли — *тиосолями*. В частности, тиосерную кислоту можно представить как серную кислоту, в молекуле которой вместо одного из атомов кислорода находится атом серы. Поэтому для $H_2S_2O_3$ принято название «тиосерная кислота».

Иначе протекает окисление тиосульфата натрия менее сильными окислителями. Под действием, например, йода тиосульфат натрия окисляется до соли *тетратионовой кислоты* $H_2S_4O_6$:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6 .$$

Эта реакция служит основой одного из методов количественного химического анализа (йодометрии), с помощью которого определяют содержание некоторых окислителей и восстановителей.

Тетратионовая кислота $H_2S_4O_6$ принадлежит к группе *политионовых кислот*. Это двухосновные кислоты общей формулы $H_2S_xO_6$, где $x$ может принимать значения от 2 до 6, а возможно и больше. Политионовые кислоты неустойчивы и известны лишь в водных растворах. Соли политионовых кислот — *политионаты* — более устойчивы; некоторые из них получены в виде кристаллов.

Тиосульфат натрия применяется в фотографии как закрепитель, в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбелки тканей, в медицине, в ветеринарии.

**18.2.9.** ***Соединения серы с галогенами.*** При пропускании хлора через расплавленную серу образуется хлорид серы (I), представляющий собой жидкость, кипящую при 137 °C. Молекулярная масса этого вещества, как показывает плотность его пара, отвечает формуле $S_2Cl_2$.

Хлорид серы (I) растворяет в себе серу в количестве до 66% (масс.). Вода разлагает $S_2Cl_2$ с образованием диоксида серы, хлороводорода и сероводорода:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl .$$

Хлорид серы (I) применяется для вулканизации каучука. Известны еще два соединения серы с хлором ($SCl_2$ и $SCl_4$), не имеющие практического значения. С фтором сера образует газообразный фторид серы (VI) $SF_6$, с бромом — бромид серы (I) $S_2Br_2$.

## 18.3. Селен (Selenium). Теллур (Tellurium)

Селен мало распространен в природе. В земной коре содержание селена составляет 0,00006% (масс.). Его соединения встречаются в виде примесей к природным соединениям серы с металлами (PbS, $FeS_2$ и др.). Поэтому селен получают из отходов, образующихся при производстве серной кислоты, при электролитическом рафинировании меди и при некоторых других процессах.

Теллур принадлежит к числу редких элементов: содержание его в земной коре составляет всего 0,000001% (масс.).

В свободном состоянии селен, подобно сере, образует несколько аллотропических видоизменений, из которых наиболее известны *аморфный селен*, представляющий собой красно-бурый порошок, и *серый селен*, образующий хрупкие кристаллы с металлическим блеском.

Теллур тоже известен в виде аморфной модификации и в виде кристаллов светло-серого цвета, обладающих металлическим блеском.

Селен — типичный полупроводник. Важным свойством его как полупроводника является резкое увеличение электрической проводимости при освещении. На границе селена с металлическим проводником образуется *запорный слой* — участок цепи, способный пропускать электрический ток только в одном направлении. В связи с этими свойствами селен применяется в полупроводниковой технике для изготовления выпрямителей и фотоэлементов с запорным слоем. Теллур — тоже полупроводник, но его применение более ограничено. Селениды и теллуриды некоторых металлов также обладают полупроводниковыми свойствами и применяются в электронике. В небольших количествах теллур служит легирующей добавкой к свинцу, улучшая его механические свойства.



*Селеноводород* $H_2Se$ и *теллуроводород* $H_2Te$ представляют собой бесцветные газы с отвратительным запахом. Водные растворы их являются кислотами, константы кислотности которых несколько больше, чем константа кислотности сероводорода.

В химическом отношении селеноводород и теллуроводород чрезвычайно похожи на сероводород. Как и сероводород, они в сильной степени обладают восстановительными свойствами. При нагревании оба они разлагаются. При этом $H_2Te$ менее стоек, чем $H_2Se$: подобно тому, как это происходит в ряду галогеноводородов (разд. 19.2.4), прочность молекул уменьшается при переходе $H_2O \rightarrow H_2S \rightarrow$ $\rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$. Соли селеноводорода и теллуроводорода — *селениды* и *теллуриды* — сходны с сульфидами в отношении растворимости в воде и кислотах. Действуя на селениды и теллуриды сильными кислотами, можно получить селеноводород и теллуроводород.

При сжигании селена и теллура на воздухе или в кислороде получаются диоксиды $SeO_2$ и $TeO_2$, находящиеся при обычных условиях в твердом состоянии и являющиеся ангидридами *селенистой* $H_2SeO_3$ и *теллуристой* $H_2TeO_3$ кислот. В отличие от диоксида серы $SeO_2$ и $TeO_2$ проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаясь до свободных селена и теллура, например:

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Se\downarrow .$$

Действием сильных окислителей диоксиды селена и теллура могут быть переведены соответственно в селеновую $H_2SeO_4$ и теллуровую $H_2TeO_4$ кислоты.

*Селеновая кислота* $H_2SeO_4$ принадлежит к сильным кислотам. Подобно серной кислоте, она малолетуча, энергично соединяется с водой, обугливает органические вещества и обладает сильными окислительными свойствами. Соли ее — *селенаты* — очень похожи на сульфаты. Бариевая и свинцовая соли этой кислоты, как и соответствующие соли серной кислоты, нерастворимы.

*Теллуровая кислота* $H_2TeO_4$, в отличие от селеновой и серной, очень слабая кислота. Из раствора она выделяется в виде кристаллов ортотеллуровой кислоты состава $H_6TeO_6$. Это шестиосновная кислота; она образует ряд солей, например ортотеллурат серебра $Ag_6TeO_6$. При нагревании ортотеллуровая кислота отщепляет две молекулы воды и переходит в двухосновную кислоту $H_2TeO_4$.

*Все соединения селена и теллура ядовиты.*

Глава 19

# ВОДОРОД И ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

## 19.1. Водород

Водород имеет три изотопа: протий ${}^1_1H$, дейтерий ${}^2_1H$, или D, и тритий ${}^3_1H$, или T. Их массовые числа равны 1, 2 и 3. Протий и дейтерий стабильны, тритий — радиоактивен (период полураспада 12,5 лет). В природных соединениях дейтерий и протий в среднем содержатся в отношении 1 : 6800 (по числу атомов). Тритий находится в природе в ничтожно малых количествах.

Ядро атома водорода ${}^1_1H$ содержит один протон. Ядра дейтерия и трития включают кроме протона соответственно один и два нейтрона.

Молекула водорода состоит из двух атомов. Приведем некоторые свойства, характеризующие атом и молекулу водорода:

| | |
|---|---|
| Энергия ионизации атома, эВ | 13,60 |
| Сродство атома к электрону, эВ | 0,75 |
| Радиус атома, пм | 46 |
| Межъядерное расстояние в молекуле, пм | 74 |
| Стандартная энтальпия диссоциации молекул при 25 °C, кДж/моль | 436,1 |

**19.1.1.** ***Водород в природе. Получение водорода.*** Водород в свободном состоянии встречается на Земле лишь в незначительных количествах. Иногда он выделяется вместе с другими газами при вулканических извержениях, а также из буровых скважин при добывании нефти. Но в виде соединений водород весьма распространен. Это видно уже из того, что он составляет девятую часть массы воды. Водород входит в состав всех растительных и животных организмов, нефти, каменного и бурого углей, природных газов и ряда минералов. На долю водорода из всей массы земной коры, считая воду и воздух, приходится около 1%. Однако при пересчете на проценты от общего числа атомов содержание водорода в земной коре равно 17% [1].

Водород — самый распространенный элемент космоса. На его долю приходится около половины массы Солнца и большинства других звезд. Он содержится в газовых туманностях, в межзвездном газе, входит в состав звезд. В недрах звезд происходит превращение ядер атомов водорода в ядра атомов гелия. Этот процесс протекает с выделением энергии, для многих звезд, в том числе для Солнца, он служит главным источником энергии. Скорость процесса, т. е. количество ядер водорода, превращающихся в ядра гелия в одном кубическом метре за одну секунду, мала. Поэтому и количество энергии, выделяющейся за единицу времени в единице объема, мало. Однако, вследствие огромности массы Солнца, общее количество энергии, генерируемой и излучаемой Солнцем, очень велико.

[1] Такое большое различие между величинами, выражающими содержание водорода в процентах от общего числа атомов и в процентах по массе, объясняется тем, что атомы водорода намного легче атомов других элементов, в частности наиболее распространенных в земной коре кислорода и кремния.





Оно соответствует уменьшению массы Солнца приблизительно на 4 млн. т в секунду.

В промышленности водород получают главным образом из природного газа. Этот газ, состоящий в основном из метана, смешивают с водяным паром и с кислородом. При нагревании смеси газов до 800—900 °C в присутствии катализатора происходит реакция, которую схематически можно изобразить уравнением:

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 6H_2\,.$$

Полученную смесь газов разделяют. Водород очищают и либо используют на месте получения, либо транспортируют в стальных баллонах под повышенным давлением.

Важным промышленным способом получения водорода служит также его выделение из коксового газа или из газов переработки нефти. Оно осуществляется глубоким охлаждением, при котором все газы, кроме водорода, сжижаются.

В лабораториях водород получают большей частью электролизом водных растворов NaOH или KOH. Концентрация этих растворов выбирается такой, которая отвечает их максимальной электрической проводимости (25% для NaOH и 34% для KOH). Электроды обычно изготовляют из листового никеля. Этот металл не подвергается коррозии в растворах щелочей, даже будучи анодом. В случае надобности получающийся водород очищают от паров воды и от следов кислорода. Из других лабораторных методов наиболее распространен метод выделения водорода из растворов серной или соляной кислот действием на них цинка. Реакцию обычно проводят в аппарате Киппа (рис. 19.1).

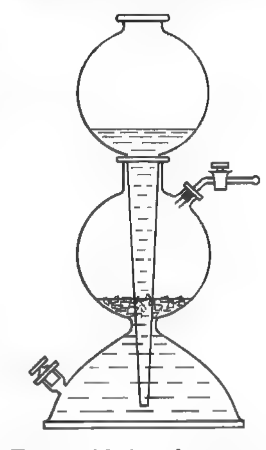


**Рис. 19.1. Аппарат Киппа.**

**19.1.2.** ***Свойства и применение водорода.*** Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха. При температуре ниже −240 °C (критическая температура водорода) он под давлением сжижается; температура кипения жидкого водорода −252,8 °C (при нормальном атмосферном давлении). Если быстро испарять эту жидкость, то получается твердый водород в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при −259,2 °C.

Водород — самый легкий из всех газов, он в 14,5 раза легче воздуха; масса 1 л водорода при нормальных условиях равна 0,09 г. В воде водород растворим очень мало, но в некоторых металлах, например в никеле, палладии, платине, растворяется в значительных количествах.

С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через металлы. Кроме того, будучи самым легким газом, водород обладает наибольшей скоростью диффузии: его молекулы быстрее молекул всех других газов распространяются в среде другого вещества и проходят через разного рода перегородки. Особенно велика его способность к диффузии при повышенном давлении и высоких температурах. Поэтому работа с водородом в таких условиях сопряжена со значительными трудностями. Диффузия водорода в сталь при высоких температурах может вызвать водородную коррозию стали (см. разд. 38.5.1).

Химические свойства водорода в значительной степени определяются способностью его атома отдавать единственный имеющийся у него электрон и превращаться в положительно заряженный ион. При этом проявляется особенность атома водорода, отличающая его от атомов всех других элементов: отсутствие

промежуточных электронов между валентным электроном и ядром. Ион водорода, образующийся в результате потери атомом водорода электрона, представляет собой протон, размер которого на несколько порядков меньше размера катионов всех других элементов. Поэтому поляризующее действие протона очень велико, вследствие чего водород не способен образовывать ионных соединений, в которых он выступал бы в качестве катиона. Его соединения даже с наиболее активными неметаллами, например с фтором, представляют собой вещества с полярной ковалентной связью.

Атом водорода способен не только отдавать, но и присоединять один электрон. При этом образуется отрицательно заряженный ион водорода с электронной оболочкой атома гелия. В виде таких ионов водород находится в соединениях с некоторыми активными металлами. Таким образом, водород имеет двойственную химическую природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способность. В большинстве реакций он выступает в качестве восстановителя, образуя соединения, в которых степень его окисления равна +1. Но в реакциях с активными металлами он выступает в качестве окислителя: степень окисления его в соединениях с металлами равна −1.

Таким образом, отдавая один электрон, водород проявляет сходство с металлами первой группы периодической системы, а присоединяя электрон, — с неметаллами седьмой группы. Поэтому водород в периодической системе обычно помещают либо в первой группе и в то же время в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в скобках в первой.

Соединения водорода с металлами называются *гидридами*. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соли, т. е. химическая связь между металлом и водородом в них ионная. Это кристаллы белого цвета. Все они нестойки и при нагревании разлагаются на металл и водород. При действии на них воды протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой гидрид-ион $H^-$ выступает в качестве восстановителя, а водород воды — в качестве окислителя:

$$H^- - e^- = H^0; \qquad H_2O + e^- = H^0 + OH^-.$$

В результате реакции образуются водород и основание. Например, гидрид кальция реагирует с водой согласно уравнению:

$$CaH_2 + 2H_2O = 2H_2\uparrow + Ca(OH)_2\,.$$

Эта реакция используется для определения следов влаги и для их удаления.

Кроме солеобразных известны металлообразные и полимерные гидриды. По характеру химической связи в металлообразных гидридах последние близки к металлам. Они обладают значительной электрической проводимостью и металлическим блеском, но очень хрупки. К ним относятся гидриды титана, ванадия, хрома. В полимерных гидридах (например, в гидридах цинка и алюминия) атомы металла связаны друг с другом водородными «мостиками», подобно тому, как это имеет место в молекулах бороводородов (см. разд. 15.2).

Если к струе водорода, выходящей из какого-нибудь узкого отверстия, поднести зажженную спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем, образуя воду:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O\,.$$

При поджигании смеси 2 объемов водорода с 1 объемом кислорода соединение газов происходит почти мгновенно во всей массе смеси и сопровождается сильным взрывом. Поэтому такую смесь называют *гремучим газом*. Стандартная энтальпия этой реакции в расчете на 1 моль образующейся жидкой воды равна −285,8 кДж, а в расчете на 1 моль водяного пара −241,8 кДж. Таким образом,



при горении водорода выделяется большое количество теплоты. Температура водородного пламени может достигать 2800 °С. Водородно-кислородным пламенем пользуются для сварки и резки металлов, для плавления тугоплавких металлов.

При низких температурах водород с кислородом практически не взаимодействуют. Если смешать оба газа и оставить смесь, то и через несколько лет в ней нельзя обнаружить даже признаков воды. Если же смесь водорода с кислородом поместить в запаянный сосуд и держать в нем при 300 °С, то уже через несколько дней образуется немного воды. При 500 °С водород полностью соединяется с кислородом за несколько часов, а при нагревании смеси до 700 °С происходит быстрый подъем температуры и реакция заканчивается практически мгновенно. Поэтому, чтобы вызвать взрыв смеси, нужно нагреть ее хотя бы в одном месте до 700 °С.

Малая скорость взаимодействия водорода с кислородом при низких температурах обусловлена высокой энергией активации этой реакции. Молекулы водорода и кислорода очень прочны; подавляющее большинство столкновений между ними при комнатной температуре оказываются неэффективными. Лишь при повышенных температурах, когда кинетическая энергия сталкивающихся молекул делается большой, некоторые соударения молекул становятся эффективными и приводят к образованию активных центров.

Применение катализатора может сильно увеличить скорость взаимодействия водорода с кислородом. Внесем, например, кусочек платинированного (т. е. покрытого мелко раздробленной платиной) асбеста в смесь водорода с кислородом. Взаимодействие между газами настолько ускоряется, что через короткое время происходит взрыв.

Напомним, что реакция между водородом и кислородом является цепной и протекает по разветвленному механизму (см. разд. 6.2.7).

При высокой температуре водород может отнимать кислород от многих соединений, в том числе от большинства оксидов металлов. Например, если пропускать водород над накаленным оксидом меди, то происходит восстановление меди:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O\,.$$

Поэтому водород применяют в металлургии для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов. Главное применение водород находит в химической промышленности для синтеза хлороводорода, для синтеза аммиака, идущего в свою очередь на производство азотной кислоты и азотных удобрений, для получения метилового спирта (см. разд. 29.10) и других органических соединений. Он используется для гидрогенизации[2)] жиров (см. разд. 29.14), угля и нефти. При гидрогенизации угля и нефти бедные водородом низкосортные виды топлива превращаются в высококачественные.

Водород используют для охлаждения мощных генераторов электрического тока, а его изотопы находят применение в атомной энергетике (см. разд. 3.7.3).

*Атомарный водород.* При высокой температуре молекулы водорода диссоциируют на атомы:

$$H_2 \rightleftarrows 2H\,.$$

Осуществить эту реакцию можно, например, раскаляя током вольфрамовую проволочку в атмосфере сильно разреженного водорода. Реакция обратима, и чем выше температура, тем сильнее равновесие сдвинуто вправо. При 2000 °С степень диссоциации (т. е. доля молекул, подвергшихся диссоциации) составляет только 0,1%, при

---
[2)] В основе процессов гидрогенизации лежит присоединение водорода к молекулам исходных веществ.

3000 °C · 9%, при 4000 °C — 62,5%, при 5000 °C — 94,7% (все величины относятся к случаю, когда давление в системе равно нормальному атмосферному давлению).

Атомарный водород получается также при действии тихого электрического разряда на молекулярный водород, находящийся под давлением около 70 Па. Образующиеся при этих условиях атомы водорода не сразу соединяются в молекулы, что дает возможность изучить их свойства.

При разложении водорода на атомы поглощается большое количество теплоты:

$$H_{2(г)} = 2H_{(г)}, \quad \Delta H = 436 \text{ кДж}.$$

Отсюда понятно, что атомы водорода должны быть гораздо активнее его молекул. Чтобы молекулярный водород вступил в какую-либо реакцию, молекулы должны распасться на атомы, для чего необходимо затратить большое количество энергии. При реакциях же атомарного водорода такой затраты энергии не требуется.

Действительно, атомарный водород уже при комнатной температуре восстанавливает многие оксиды металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом и фосфором; с кислородом он образует пероксид водорода.

**19.1.3. *Пероксид водорода.*** Пероксид (перекись) водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость плотностью 1,45 г/см$^3$, затвердевающую при −0,48 °C. Это очень непрочное вещество, способное разлагаться со взрывом на воду и кислород, причем выделяется большое количество теплоты:

$$2H_2O_{2(ж)} = 2H_2O_{(ж)} + O_{2(г)}, \quad \Delta H = -197,5 \text{ кДж}.$$

Водные растворы пероксида водорода более устойчивы; в прохладном месте они могут сохраняться довольно долго. ***Пергидроль*** — раствор, который поступает в продажу, — содержит 30% $H_2O_2$. В нем, а также в высококонцентрированных растворах пероксида водорода содержатся стабилизирующие добавки.

Разложение пероксида водорода ускоряется катализаторами. Если, например, в раствор пероксида водорода бросить немного диоксида марганца $MnO_2$, то происходит бурная реакция и выделяется кислород. К катализаторам, способствующим разложению пероксида водорода, принадлежат медь, железо, марганец, а также ионы этих металлов. Уже следы этих металлов могут вызвать распад $H_2O_2$.

Пероксид водорода образуется в качестве промежуточного продукта при горении водорода, но ввиду высокой температуры водородного пламени тотчас же разлагается на воду и кислород. Однако если направить водородное пламя на кусок льда, то в образующейся воде можно обнаружить следы пероксида водорода.

Пероксид водорода получается также при действии атомарного водорода на кислород.

В промышленности пероксид водорода получают в основном электрохимическими методами, например анодным окислением растворов серной кислоты или гидросульфата аммония с последующим гидролизом образующейся при этом пероксодисерной кислоты $H_2S_2O_8$ (см. разд. 18.2.7). Происходящие при этом процессы можно изобразить схемой:

$$2H_2SO_4 - 2e^- = H_2S_2O_8 + 2H^+;$$

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2 .$$

В пероксиде водорода атомы водорода ковалентно связаны с атомами кислорода, между которыми также осуществляется простая связь. Строение пероксида водорода можно выразить следующей структурной формулой: H—O—O—H.

Молекулы $H_2O_2$ обладают значительной полярностью ($\mu$ = 2,13 D), что является следствием их пространственной структуры (рис. 19.2).



В молекуле пероксида водорода связи между атомами водорода и кислорода полярны (вследствие смещения общих электронов в сторону кислорода). Поэтому в водном растворе под влиянием полярных молекул воды пероксид водорода может отщеплять ионы водорода, т. е. он обладает кислотными свойствами. Пероксид водорода — очень слабая двухосновная кислота ($K_{к1} = 2,6 \cdot 10^{-12}$); в водном растворе он распадается, хотя и в незначительной степени, на ионы:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- .$$

Протолиз по второй ступени

$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + O_2^{2-}$$

практически не протекает. Он подавляется присутствием воды — вещества, диссоциирующего с образованием ионов водорода в большей степени, чем пероксид водорода. Однако при связывании ионов водорода (например, при введении в раствор щелочи) протолиз по второй ступени происходит.

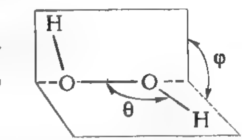



**Рис. 19.2. Схема строения молекулы $H_2O_2$.** Угол $\theta$ близок к 95°, угол $\varphi$ — к 120°. Длины связей: O—H 95 пм, O—O 148 пм.

С некоторыми основаниями пероксид водорода реагирует непосредственно, образуя соли. Так, при действии пероксида водорода на водный раствор гидроксида бария выпадает осадок бариевой соли пероксида водорода:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2\downarrow + 2H_2O .$$

Соли пероксида водорода называются ***пероксидами*** или ***перекисями.*** Они состоят из положительно заряженных ионов металла и отрицательно заряженных ионов $O_2^{2-}$. Степень окисления кислорода в пероксиде водорода равна −1, т. е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в воде (−2) и в молекулярном кислороде (0). Поэтому пероксид водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, т. е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Все же для него более характерны окислительные свойства, так как стандартный потенциал электрохимической системы

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O ,$$

в которой $H_2O_2$ выступает как окислитель, равен 1,776 В, в то время как стандартный потенциал электрохимической системы

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2 ,$$

в которой пероксид водорода является восстановителем, равен 0,682 В. Иначе говоря, пероксид водорода может окислять вещества, $\varphi^\circ$ которых не превышает 1,776 В, а восстанавливать только те, $\varphi^\circ$ которых больше 0,682 В. По табл. 9.2 можно видеть, что в первую группу входит гораздо больше веществ.

В качестве примеров реакций, в которых $H_2O_2$ служит окислителем, можно привести окисление нитрита калия

$$KNO_2 + H_2O_2 = KNO_3 + H_2O$$

и выделение йода из йодида калия:

$$2KI + H_2O_2 = I_2 + 2KOH .$$

Как пример восстановительной способности пероксида водорода укажем на реакции взаимодействия $H_2O_2$ с оксидом серебра (I)

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2 ,$$

а также с раствором перманганата калия в кислой среде:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O\,.$$

Если сложить уравнения, отвечающие восстановлению пероксида водорода и его окислению, то получится уравнение самоокисления-самовосстановления пероксида водорода:

$$\begin{array}{l} H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \\ + \\ H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+ \\ \hline 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\,. \end{array}$$

Это — уравнение процесса разложения пероксида водорода, о котором говорилось выше.

Применение пероксида водорода связано с его окислительной способностью и с безвредностью продукта его восстановления ($H_2O$). Его используют для отбелки тканей и мехов, применяют в медицине (3% раствор — дезинфицирующее средство), в пищевой промышленности (при консервировании пищевых продуктов), в сельском хозяйстве для протравливания семян, а также в производстве ряда органических соединений, полимеров, пористых материалов. Как сильный окислитель пероксид водорода используется в ракетной технике.

Пероксид водорода применяют также для обновления старых картин, написанных масляными красками и потемневших от времени вследствие превращения свинцовых белил в черный сульфид свинца под действием содержащихся в воздухе следов сероводорода. При промывании таких картин пероксидом водорода сульфид свинца окисляется в белый сульфат свинца:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O\,.$$

## 19.2. Галогены

Входящие в главную подгруппу VII группы элементы *фтор* (Fluorum), *хлор* (Chlorum), *бром* (Bromum), *йод* (Jodum) и *астат* (Astatine) называются *галогенами*. Это название, которое буквально означает «солерождающие», элементы получили за способность взаимодействовать с металлами с образованием типичных солей, например хлорида натрия NaCl.

На внешней электронной оболочке атомов галогенов содержатся семь электронов — два на $s$- и пять на $p$-орбиталях ($ns^2np^5$). Галогены обладают значительным сродством к электрону (табл. 19.1) — их атомы легко присоединяют электрон, образуя однозарядные отрицательные ионы, обладающие электронной структурой соответствующего благородного газа ($ns^2np^6$). Склонность к присоединению электронов характеризует галогены как типичные неметаллы. Аналогичное строение наружной электронной оболочки обусловливает большое сходство галогенов друг с другом, проявляющееся как в их химических свойствах, так и в типах и свойствах образуемых ими соединений. Но, как показывает сопоставление свойств галогенов, между ними имеются и существенные различия.

В табл. 19.1 приведены некоторые свойства атомов галогенов и образуемых ими простых веществ.

С повышением порядкового номера элементов в ряду F — At увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность элементов.

В отличие от других галогенов, фтор в своих соединениях всегда находится в степени окисления −1, поскольку среди всех элементов он обладает самой высокой электроотрицательностью. Остальные галогены проявляют различные степени окисления от −1 до +7.



За исключением некоторых оксидов, которые будут рассмотрены ниже, все соединения галогенов соответствуют нечетным степеням окисления. Такая закономерность обусловлена возможностью последовательного возбуждения спаренных электронов в атомах Cl, Br, I и At на $d$-подуровень, что приводит к увеличению числа электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей, до 3, 5 или 7.

*Таблица 19.1. Свойства галогенов*

| Строение внешней электронной оболочки атома | Фтор $2s^2p^5$ | Хлор $3s^2p^5$ | Бром $4s^2p^5$ | Йод $5s^2p^5$ | Астат $6s^2p^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Энергия ионизации атома, эВ | 17,42 | 12,97 | 11,84 | 10,45 | ~9,2 |
| Сродство атома к электрону, эВ | 3,45 | 3,61 | 3,37 | 3,08 | ~2,8 |
| Радиус атома, пм | 64 | 99 | 114 | 133 | |
| Радиус иона $Э^-$, пм | 133 | 181 | 196 | 220 | 230 |
| Межъядерное расстояние в молекуле $Э_2$, пм | 142 | 199 | 228 | 267 | |
| Стандартная энтальпия диссоциации молекул $Э_2$ при 25 °С, кДж/моль | 159 | 243 | 192 | 151 | 109 |
| Физическое состояние при обычных условиях | Бледно-зеленоватый газ | Зеленовато-желтый газ | Красно-бурая жидкость | Черно-фиолетовые кристаллы | Черно-синие кристаллы |
| Температура плавления, °С | −219,6 | −101,0 | −7,3 | 113,6 | 227 |
| Температура кипения, °С | −188,1 | −34,1 | 59,2 | 185,5 | 317 |
| Степень термической диссоциации молекул $Э_2$ | | | | | |
| при 1000 K | 0,043 | 0,00035 | 0,0023 | 0,28 | |
| при 2000 K | 0,99 | 0,37 | 0,72 | 0,89 | — |

**19.2.1.** ***Галогены в природе. Физические свойства галогенов.*** Галогены, вследствие их большой химической активности, находятся в природе исключительно в связанном состоянии — главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

Фтор встречается в природе чаще всего в виде минерала *плавикового шпата* $CaF_2$, получившего это название потому, что его прибавление к железным рудам приводит к образованию легкоплавких шлаков при выплавке чугуна. Фтор содержится также в минералах *криолите* $Na_3AlF_6$ и *фторапатите* $Ca_5F(PO_4)_3$.

Важнейшим природным соединением хлора является хлорид натрия (*поваренная* соль) NaCl, который служит основным сырьем для получения других соединений хлора. Главная масса хлорида натрия находится в воде морей и океанов. Воды многих озер также содержат значительное количество NaCl таковы, например, в России озера Эльтон и Баскунчак. Хлорид натрия встречается также и в твердом виде, образуя местами в земной коре мощные пласты так называемой *каменной* соли. В природе распространены и другие соединения хлора, например хлорид калия в виде минералов *карналлита* $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ и *сильвина* KCl.

Хлор под давлением около 0,6 МПа уже при комнатной температуре превращается в жидкость. Сжиженный хлор обычно хранят и транспортируют в стальных баллонах или цистернах.

Подобно хлору бром находится в природе преимущественно в виде солей калия, натрия и магния. Бромиды металлов содержатся в морской воде, в воде некоторых озер и в подземных рассолах. В нашей стране содержание брома в

подземных буровых водах, имеющих промышленное значение, составляет от 170 до 700 мг/л. Об извлечении брома из морской воды см. разд. 37.1.

Соединения йода также имеются в морской воде, но в столь малых количествах, что непосредственное выделение их из воды очень затруднительно. Однако существуют некоторые водоросли, которые накапливают йод в своих тканях. Зола этих водорослей служит сырьем для получения йода. Значительные количества йода (от 10 до 50 мг/л) содержатся в подземных буровых водах. Йод встречается также в виде солей калия — йодата $KIO_3$ и перйодата $KIO_4$, сопутствующих залежам нитрата натрия (селитры) в Чили и Боливии.

Йод при комнатной температуре представляет собой темно-фиолетовые кристаллы со слабым блеском. При нагревании под атмосферным давлением он сублимируется (возгоняется), превращаясь в пары фиолетового цвета; при охлаждении пары йода кристаллизуются, минуя жидкое состояние. Этим пользуются на практике для очистки йода от нелетучих примесей.

Самый тяжелый галоген — астат — в природе практически не встречается. Его получают путем искусственно осуществляемых ядерных реакций. Наиболее долгоживущий изотоп астата $^{210}_{85}At$ имеет период полураспада всего 8,3 ч. Ничтожные количества астата обнаружены в продуктах естественного радиоактивного распада урана и тория.

Все галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание их даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительные количества галогенов могут вызвать тяжелое отравление.

Молекулы простых веществ, образуемых атомами галогенов, двухатомны. С увеличением в ряду F, Cl, Br, I, At радиуса атомов возрастает поляризуемость молекул. В результате усиливается межмолекулярное дисперсионное взаимодействие, что обусловливает возрастание температур плавления и кипения галогенов.

В ряду $Cl_2$ — $Br_2$ — $I_2$ прочность связи между атомами в молекуле постепенно уменьшается, что находит отражение в уменьшении энтальпии диссоциации молекул $Э_2$ на атомы (табл. 19.1). Причины этого заключаются в следующем. С увеличением размеров внешних электронных облаков взаимодействующих атомов степень их перекрывания уменьшается, а область перекрывания располагается все дальше от атомных ядер. Поэтому при переходе от хлора к брому и йоду притяжение ядер атомов галогена к области перекрывания электронных облаков уменьшается. Кроме того, в ряду Cl — Br — I возрастает число промежуточных электронных слоев, экранирующих ядро, что также ослабляет взаимодействие атомных ядер с областью перекрывания.

Уменьшение прочности связи в молекулах галогенов проявляется в падении их устойчивости к нагреванию: данные табл. 19.1 показывают, что при одной и той же температуре степень термической диссоциации молекул возрастает при переходе от $Cl_2$ к $Br_2$ и $I_2$. Однако из этих же данных следует, что фтор выпадает из общей закономерности: прочность связи между атомами в его молекуле меньше, а степень термической диссоциации молекул выше, чем у хлора. Такие аномальные свойства фтора можно объяснить отсутствием *d*-подоболочки во внешней электронной оболочке его атома. В молекуле хлора и других галогенов есть свободные *d*-орбитали, и поэтому между атомами имеет место дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие, упрочняющее связь. Это показано на схеме (рис. 19.3).

При образовании молекулы $F_2$ понижение энергии электронов достигается за счет взаимодействия 2*p*-АО с неспаренными электронами атомов фтора (система 1+1, см. разд. 4.5.1). Остальные *p*-АО неподеленных электронных пар можно считать не учавствующими в образовании химической связи. Химическая связь



в молекуле $Cl_2$, кроме аналогичного взаимодействия валентных 3*p*-АО атомов хлора (система 1+1), также образуется за счет взаимодействий 3*p*-АО неподеленной электронной пары одного атома хлора с вакантной 3*d*-АО другого (системы 2 + 0). В результате порядок связи в молекуле $Cl_2$ больше, чем в молекуле $F_2$, а химическая связь — прочнее.

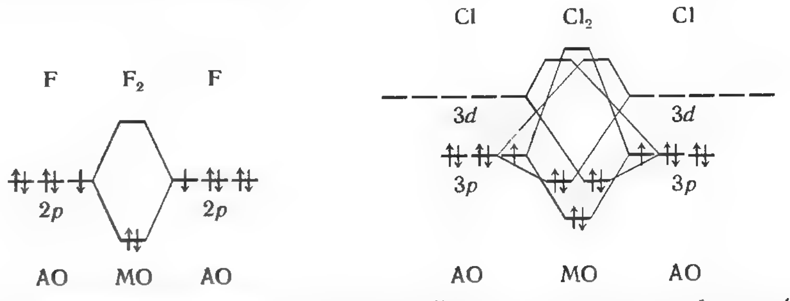



**Рис. 19.3. Схема образования химической связи в молекуле фтора (слева) и молекуле хлора (справа).**

Галогены сравнительно мало растворимы в воде. Один объем воды растворяет при комнатной температуре около 2,5 объемов хлора. Раствор этот называется *хлорной водой*. При пропускании хлора в охлажденную до 0 °С воду из раствора выделяются зеленовато-желтые кристаллы клатратного соединения $Cl_2 \cdot 8H_2O$. Растворимость брома при 20 °С составляет около 3,5 г, а растворимость йода всего 0,02 г на 100 г воды.

Фтор не может быть растворен в воде, так как энергично разлагает ее:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2\uparrow .$$

Значительно лучше, чем в воде, бром и йод растворяются в органических растворителях (фтор и хлор со многими органическими растворителями интенсивно реагируют): сероуглероде, этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле. Этим пользуются для извлечения брома и йода из водных растворов. Если, например, взболтать водный раствор йода с небольшим количеством сероуглерода (не смешивающегося с водой), то почти весь йод перейдет из воды в сероуглерод, окрашивая его в фиолетовый цвет.

**19.2.2.** ***Химические свойства галогенов.*** Свободные галогены проявляют чрезвычайно высокую химическую активность. Они вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами. Особенно быстро и с выделением большого количества теплоты протекают реакции соединения галогенов с металлами. Так, расплавленный металлический натрий в атмосфере хлора сгорает с ослепительной вспышкой, а на стенках сосуда появляется белый налет хлорида натрия:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl .$$

Медь, олово и многие другие металлы сгорают в хлоре, образуя соответствующие соли. Подобным же образом взаимодействуют с металлами бром и йод. Во всех этих случаях атомы металла отдают электроны, т. е. окисляются, а атомы галогенов присоединяют электроны, т. е. восстанавливаются. Эта способность присоединять электроны, резко выраженная у атомов галогенов, является их характерным химическим свойством. Следовательно, галогены — очень энергичные окислители.

Окислительные свойства галогенов проявляются также и при взаимодействии их со сложными веществами. Приведем несколько примеров.

1. При пропускании хлора через раствор хлорида железа (II) последний окисляется в хлорид железа (III), вследствие чего раствор из бледно-зеленого становится желтым:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3\,.$$

2. Если к желтоватому водному раствору йода добавить сероводородной воды (водный раствор $H_2S$), то жидкость обесцвечивается и становится мутной от выделившейся серы:

$$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI\,.$$

3. При действии водного раствора брома на раствор сульфита натрия $Na_2SO_3$ происходит обесцвечивание раствора, так как бром окисляет сульфит до сульфата натрия, а сам восстанавливается, превращаясь в бесцветный бромоводород. Реакция протекает при участии молекул воды и выражается уравнением

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$SO_3^{2-} + Br_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Br^-\,.$$

Химическая активность фтора исключительно высока. По образному выражению А. Е. Ферсмана его можно назвать «всесъедающим». Щелочные металлы, свинец, железо загораются в атмосфере фтора при комнатной температуре. На некоторые металлы (Al, Fe, Ni, Cu, Zn) фтор на холоде не действует, так как на их поверхности образуется защитный слой фторида. Однако при нагревании фтор реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной.

Со многими неметаллами (водород, йод, бром, сера, фосфор, мышьяк, сурьма, углерод, кремний, бор) фтор взаимодействует на холоде; реакции протекают со взрывом или с образованием пламени:

$$H_{2(г)} + F_{2(г)} = 2HF_{(г)}, \quad \Delta H = -541,4 \text{ кДж};$$
$$Si_{(к)} + 2F_{2(г)} = SiF_{4(г)}, \quad \Delta H = -1615 \text{ кДж};$$
$$S_{(к)} + 3F_{2(г)} = SF_{6(г)}, \quad \Delta H = -1207 \text{ кДж}.$$

При нагревании с фтором соединяются хлор, криптон и ксенон, например:

$$Xe_{(г)} + F_{2(г)} = XeF_{2(г)}, \quad \Delta H = -176 \text{ кДж}.$$

Непосредственно фтор не реагирует только с кислородом, азотом и углеродом (в виде алмаза).

Очень энергично протекает взаимодействие фтора со сложными веществами. В его атмосфере горят такие устойчивые вещества, как стекло (в виде ваты) и водяной пар:

$$SiO_{2(к)} + 2F_{2(г)} = SiF_{4(г)} + O_{2(г)}, \quad \Delta H = -657 \text{ кДж};$$
$$2H_2O_{(г)} + 2F_{2(г)} = 4HF_{(г)} + O_{2(г)}, \quad \Delta H = -598 \text{ кДж}.$$

Интересно отметить, что при этом в качестве одного из продуктов горения образуется кислород.

Свободный хлор тоже проявляет очень высокую химическую активность, хотя и меньшую, чем фтор. Он непосредственно взаимодействует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов. Такие неметаллы, как фосфор, мышьяк, сурьма и кремний, уже при низкой температуре реагируют с хлором; при этом выделяется большое количество теплоты. Энергично протекает взаимодействие хлора с активными металлами — натрием, калием, магнием и др.

При комнатной температуре без освещения хлор практически не взаимодействует с водородом, но при нагревании или на ярком солнечном свету реакция протекает по цепному механизму со взрывом.



Химическая активность брома и йода меньше, чем хлора, но все же велика. Со многими металлами и неметаллами (например, с фосфором) они реагируют в обычных условиях. При этом бром по активности мало уступает хлору, а йод отличается от хлора значительно.

Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Йод с водородом реагирует только при достаточно сильном нагревании и не полностью, так как начинает идти обратная реакция — разложение йодоводорода:

$$H_{2(г)} + I_{2(к)} \rightleftarrows 2HI_{(г)}, \quad \Delta H = +53,1 \text{ кДж}.$$

Сравнение химических свойств галогенов показывает, что их окислительная активность последовательно уменьшается от фтора к астату. Этот эффект проявляется в способности более легких галогенов в виде простых веществ окислять галогенид-ионы более тяжелых галогенов и в способности более тяжелых галогенов восстанавливать кислородные соединения более легких галогенов:

$$F_2 + 2Cl^- \longrightarrow 2F^- + Cl_2\,;$$
$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow 2Cl^- + Br_2\,;$$
$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2\,;$$
$$I_2 + 2ClO_3^- \longrightarrow 2IO_3^- + Cl_2\,.$$

Несмотря на меньшую энергию сродства к электрону у фтора, чем у хлора (см. табл. 19.1), фтор является все же самым сильным окислителем среди галогенов. Объясняется это следующим. Превращение газообразного хлора или фтора в отрицательно заряженные ионы можно рассматривать как состоящее из двух стадий — диссоциации молекул на отдельные атомы

$$\tfrac{1}{2}Э_2 \longrightarrow Э$$

и присоединения электрона к образовавшемуся свободному атому галогена:

$$Э + e^- \longrightarrow Э^-.$$

Первая стадия процесса требует затраты энергии на разрыв связей между атомами галогена в молекуле; мерой этих энергетических затрат может служить энтальпия диссоциации молекул галогена. У хлора, состоящего из более прочных молекул, энтальпия диссоциации в расчете на 1 моль атомов галогена (121,5 кДж/моль) значительно выше, чем у фтора (79,5 кДж/моль).

Вторая стадия процесса сопровождается выделением энергии (сродство к электрону); здесь выигрыш энергии в случае хлора (348,7 кДж/моль) несколько выше, чем в случае фтора (332,7 кДж/моль).

Как нетрудно подсчитать, общий выигрыш энергии в рассматриваемом процессе для фтора (253,2 кДж/моль) выше, чем для хлора (227,2 кДж/моль), что и характеризует фтор как более сильный окислитель.

Если реакция протекает в водном растворе, то следует учесть и энергию гидратации галогенид-ионов; при одинаковом заряде иона она тем выше, чем меньше радиус иона. Следовательно, при гидратации фторид-иона $F^-$ выделяется больше энергии, чем при гидратации иона $Cl^-$, так что и в водных растворах фтор будет более сильным окислителем, чем хлор.

Аналогичные расчеты показывают, что при переходе от хлора к брому и йоду выигрыш энергии в окислительных процессах, протекающих в водных растворах с участием галогенов, также уменьшается. Этим и объясняется способность каждого галогена вытеснять более тяжелые галогены, находящиеся в степени окисления −1, из растворов их соединений.

**19.2.3.** ***Получение и применение галогенов.*** В природных соединениях галогены содержатся (за редким исключением) в виде отрицательно заряженных ионов, поэтому почти все способы получения свободных галогенов сводятся к

окислению их ионов. Это осуществляется или при помощи окислителей, или действием электрического тока.

*Фтор*, вследствие своей высокой электроотрицательности, может быть выделен из соединений только путем электролиза. Впервые он был получен в 1886 г. путем разложения электрическим током смеси безводного жидкого фтороводорода с KF. Этот метод применяется в настоящее время для промышленного получения фтора. Расплав состава KF+2HF (температура плавления 70 °C) подвергают электролизу. Электролиз ведут в никелевом сосуде, который является катодом, а анодом служит уголь. Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой для предотвращения взрыва при смешивании продуктов электролиза — водорода и фтора.

*Хлор* получают в настоящее время в больших количествах путем электролиза водных растворов хлоридов натрия или калия. Хлор выделяется у анода, а у катода образуется соответственно гидроксид натрия или калия.

В лабораториях хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту. Напомним, например, известный из школьного курса лабораторный способ получения хлора действием диоксида марганца на соляную кислоту:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O\,.$$

В ионно-молекулярной форме эта реакция выразится уравнением

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ = Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O\,,$$

из которого видно, что здесь происходит окисление ионов $Cl^-$ в атомы хлора (образующие затем молекулы $Cl_2$) и восстановление марганца, входящего в состав $MnO_2$, до степени окисления +2 (ионы $Mn^{2+}$). При помощи этой реакции хлор был впервые получен К. В. Шееле в 1774 г.

Аналогично можно получить хлор из соляной кислоты, действуя на нее такими окислителями, как $PbO_2$, $KClO_3$, $KMnO_4$.

Кислород в обычных условиях не взаимодействует с HCl в сколько-нибудь заметной степени. Но если пропускать HCl и $O_2$ через трубку, нагретую до 400 °C и содержащую кусочки пемзы, на которых распределен в качестве катализатора хлорид меди (II) $CuCl_2$, то происходит окисление хлороводорода кислородом

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O\,,$$

причем выход хлора достигает 80%. Этой реакцией раньше пользовались для промышленного получения хлора.

*Бром* и *йод* могут быть получены аналогично хлору окислением HBr и HI различными окислителями. В промышленности их обычно получают из бромидов или йодидов, действуя на их растворы хлором. Таким образом, получение брома и йода тоже основано на окислении их ионов, причем в качестве окислителя применяется хлор.

В России бром добывают главным образом из подземных буровых вод, а также из «рапы» (насыщенного раствора) некоторых соляных озер. Главным источником получения йода в России служат подземные буровые воды.

Галогены, особенно хлор, широко применяются в химической промышленности.

*Фтор* используют для получения некоторых ценных фторопроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами, как, например, смазочных веществ, выдерживающих высокую температуру, пластической массы, стойкой к химическим реагентам (тефлон), жидкостей для холодильных машин (фреонов, или хладонов).



*Хлор* служит для приготовления многочисленных неорганических и органических соединений. Его применяют в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и хлоратов и др. Большое количество хлора используется для отбелки тканей и целлюлозы, идущей на изготовление бумаги. Хлор применяют также для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод. В цветной металлургии его используют для хлорирования руд, которое является одной из стадий получения некоторых металлов.

Хлорсодержащие органические растворители — например, дихлорэтан, четыреххлористый углерод — широко применяются для экстракции жиров и обезжиривания металлов. Некоторые хлорорганические продукты служат эффективными средствами борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. На основе хлорорганических продуктов изготовляют различные пластические массы, синтетические волокна, каучуки, заменители кожи (павинол). С развитием техники область применения хлорорганических продуктов расширяется; это ведет к непрерывному увеличению производства хлора.

Широкое использование хлора в различных отраслях народного хозяйства, а также масштабы его производства и потребления позволяют отнести хлор, наряду с серной кислотой, аммиаком и содой, к числу важнейших продуктов, выпускаемых химической промышленностью.

*Бром* необходим для выработки различных лекарственных веществ, некоторых красителей, а также бромида серебра, потребляемого при производстве фотоматериалов.

*Йод* применяют в медицине в виде так называемой йодной тинктуры (10%-ный раствор йода в этиловом спирте), превосходного антисептического и кровоостанавливающего средства. Кроме того, йод входит в состав ряда фармацевтических препаратов.

**19.2.4. *Соединения галогенов с водородом.*** Из соединений галогенов наиболее важное практическое значение имеют галогеноводороды и соли галогеноводородов.

Химическая связь в молекулах галогеноводородов — полярная ковалентная: общая электронная пара смещена к атому галогена как более электроотрицательному. Некоторые свойства галогеноводородов приведены в табл. 19.2.

Прочность химической связи в молекулах галогеноводородов закономерно падает в ряду HF — HCl — HBr — HI: это проявляется в изменении энтальпии диссоциации молекул на атомы (табл. 19.2). Как показывает схема (рис. 19.4),

**Рис. 19.4. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекул HF и HI.** Пунктиром условно показано смещение электронного облака атома водорода в сторону атома галогена.

92 пм
161 пм
F
H
I
H

при переходе, например, от HF к HI уменьшается степень перекрывания электронных облаков атомов водорода и галогена, а область перекрывания располагается на большем расстоянии от ядра атома галогена и сильнее экранируется возросшим числом промежуточных электронных слоев. Кроме того, в ряду F — Cl — Br — I электроотрицательность атома галогена уменьшается. Поэтому в молекуле HF электронное облако атома водорода смещается в сторону атома галогена в наибольшей степени, а в молекулах HCl, HBr и HI — все меньше и меньше. Это также приводит к уменьшению перекрывания взаимодействующих электронных облаков и, тем самым, к ослаблению связи между атомами. Строение галогеноводородов см. также в разд. 4.5.2.

С уменьшением прочности связи в молекулах галогеноводородов падает и их устойчивость к нагреванию. Термическая диссоциация фтороводорода происходит лишь при очень высоких температурах (более 3500 °C), тогда как йодоводород уже при 300 °C в значительной степени распадается на йод и водород:

$$2HI_{(г)} \rightleftarrows H_{2(г)} + I_{2(к)}, \quad \Delta H = -53,1 \text{ кДж}.$$

Все галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом.

*Таблица 19.2. Некоторые свойства галогеноводородов*

| | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| Стандартная энергия Гиббса образования при 25 °C, кДж/моль | −272,8 | −95,2 | −53,3 | +1,8 |
| Стандартная энтальпия образования при 25 °C, кДж/моль | −270,7 | −92,3 | −36,3 | +26,6 |
| Стандартная энтальпия диссоциации на атомы при 25 °C, кДж/моль | 565,7 | 431,6 | 364,0 | 298,3 |
| Межъядерное расстояние в молекуле, пм | 92 | 127 | 141 | 161 |
| Дипольный момент молекулы, *D* | 1,91 | 1,03 | 0,79 | 0,42 |
| Температура плавления, °C | −83,4 | −114,2 | −86,9 | −50,8 |
| Температура кипения, °C | 19,5 | −85,1 | −66,8 | −35,4 |
| Растворимость в воде при 10 °C, моль/л* | Неограниченно растворим | 14 | 15 | 12 |
| Степень термической диссоциации при 300 °C | - | $3\cdot10^{-9}$ | $3\cdot10^{-5}$ | 0,19 |
| при 1000 °C | — | $1,4\cdot10^{-4}$ | 0,005 | 0,33 |

*Данные относятся к жидкому HF и газообразным HCl, HBr и HI при их парциальном давлении, равном нормальному атмосферному давлению.

Галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде. При 0 °C один объем воды растворяет около 500 объемов HCl, 600 объемов HBr и около 425 объемов HI (при 10 °C); фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях.

Растворение галогеноводородов сопровождается их диссоциацией по кислотному типу, причем только фтороводород диссоциирован сравнительно слабо, остальные же принадлежат к числу наиболее сильных кислот.

На воздухе концентрированные растворы галогеноводородов дымят вследствие выделения галогеноводородов, образующих с водяными парами воздуха туман, который состоит из мелких капелек соответствующих кислот.

В ряду HI — HBr — HCl температуры кипения и плавления изменяются весьма закономерно (табл. 19.2), тогда как при переходе к HF они резко возрастают. Это обусловлено ассоциацией молекул фтороводорода в результате возникновения между ними водородных связей. Как показывает определение плотности пара, вблизи температуры кипения газообразный фтороводород состоит из агрегатов, имеющих средний состав $(HF)_4$. При дальнейшем нагревании эти агрегаты постепенно распадаются, причем лишь около 90 °C газообразный HF состоит из простых молекул.

При растворении в воде молекулы фтороводорода диссоциируют с образованием ионов $H^+$ и $F^-$. При этом частично разрываются водородные связи, так что диссоциация HF на ионы требует значительной затраты энергии. Поэтому фтороводород диссоциирует в водных растворах в значительно меньшей степени, чем другие галогеноводороды, константа кислотности фтороводорода равна $7\cdot10^{-4}$, так что по силе эта кислота лишь слегка превосходит уксусную.

Образовавшиеся при диссоциации HF ионы $F^-$ в значительной степени связываются с недиссоциированными молекулами HF, причем образуется ион $HF_2^-$, в котором атомы фтора связаны друг с другом водородной связью:

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-.$$



Поэтому при нейтрализации фтороводорода сначала образуются кислые соли, например, $KHF_2$.

Отрицательные ионы галогеноводородов, за исключением фторид-иона, обладают восстановительными свойствами, возрастающими по ряду $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$.

Хлорид-ион окисляется фтором, перманганатом калия, диоксидом марганца и другими сильными окислителями, например:

$$16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O\,.$$

Еще легче окисляются бромид и, в особенности, йодид-ионы. Последние также легко окисляются бромом, нитратами, солями Fe (III), например:

$$2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl\,.$$

Поскольку галогенид-ионы обладают восстановительными свойствами, то при действии галогеноводородов на металлы последние могут окисляться лишь ионами водорода $H^+$. Поэтому галогеноводороды могут реагировать в растворе только с металлами, стандартный электродный потенциал которых меньше, чем у водорода.

Раствор фтороводорода в воде называется *плавиковой кислотой*. Это название происходит от плавикового шпата, из которого обычно получают фтороводород действием концентрированной серной кислоты:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\,.$$

Продажный раствор фтороводорода содержит обычно 40% HF. Фтороводород реагирует с большинством металлов. Однако во многих случаях образующаяся соль малорастворима, вследствие чего на поверхности металла возникает защитная пленка. Так ведет себя, в частности, свинец, что и позволяет использовать его для изготовления аппаратуры, устойчивой к действию HF.

Соли фтороводорода называются *фторидами*. Большинство их малорастворимы в воде; хорошо растворимы лишь фториды Na, K, Al, Sn и Ag. *Все соли плавиковой кислоты ядовиты.*

Замечательным свойством фтороводорода и плавиковой кислоты является их способность взаимодействовать с диоксидом кремния $SiO_2$, входящим в состав стекла; в результате образуется газообразный фторид кремния $SiF_4$:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O\,.$$

В растворе плавиковой кислоты выделения фторида кремния не происходит, так как он взаимодействует с молекулами HF с образованием хорошо растворимой комплексной гексафторокремниевой (кремнефтороводородной) кислоты:

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]\,.$$

На взаимодействии HF с диоксидом кремния основано применение плавиковой кислоты для вытравливания на стекле различных меток, надписей и рисунков.

Ввиду того, что фтороводород разрушает стекло, в лаборатории его хранят в сосудах из специальных сортов пластмасс. Его можно хранить также в сосудах из свинца или в стеклянных сосудах, покрытых изнутри слоем парафина.

Применение фтороводорода довольно разнообразно. Безводный HF используют, главным образом, при органических синтезах, а плавиковую кислоту — при получении фторидов, травлении стекла, удалении песка с металлических отливок, при анализах минералов.

*Пары́ фтороводорода очень ядовиты.* Попадая на кожу, концентрированная плавиковая кислота вызывает тяжелые ожоги.

*Соляная кислота* получается растворением в воде хлороводорода. В настоящее время основным способом промышленного получения хлороводорода является

синтез его из водорода и хлора:

$$H_{2(г)} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}, \quad \Delta H = -183,6 \text{ кДж}.$$

Этот процесс осуществляют в специальных установках, в которых смесь водорода и хлора непрерывно образуется и тут же сгорает ровным пламенем. Тем самым достигается спокойное (без взрыва) протекание реакции. Исходным сырьем для получения хлороводорода служат хлор и водород, образующиеся при электролизе раствора NaCl.

Большие количества HCl получают также в качестве побочного продукта хлорирования органических соединений согласно схеме

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl,$$

где R — органический радикал.

Соляная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом. Обычно концентрированная соляная кислота содержит около 37% HCl, плотность ее 1,19 г/см$^3$.

Прежний «сульфатный» метод получения HCl, применяемый в настоящее время только в лабораторной практике, основан на взаимодействии NaCl и концентрированной $H_2SO_4$ согласно уравнениям:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl;$$
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Первая из этих реакций протекает в значительной степени уже при слабом нагревании; вторая осуществляется лишь при более высоких температурах. В качестве побочного продукта получается сульфат натрия $Na_2SO_4$.

При нагревании концентрированной соляной кислоты вначале улетучивается хлороводород с небольшим количеством воды. Это происходит до тех пор, пока в остатке не получится 20,2%-ный раствор; последний перегоняется уже без изменения состава при постоянной температуре 110 °C. Наоборот, если нагревать разбавленную HCl, то отгоняется преимущественно вода. Когда концентрация HCl в остатке достигает 20,2%, жидкость начинает перегоняться без изменения состава, как и в предыдущем случае. Подобные растворы, характеризующиеся одинаковым составом жидкости и насыщенного пара и поэтому перегоняющиеся без изменения состава, называются *постоянно-кипящими* или *азеотропными* растворами.

Подобно другим сильным кислотам, HCl энергично взаимодействует со многими металлами и оксидами металлов. Соли ее называются *хлоридами*. Большинство их хорошо растворимы в воде. Малорастворимы AgCl, $PbCl_2$, CuCl, $Hg_2Cl_2$.

Соляная кислота — одна из важнейших кислот в химической практике. Ежегодное мировое производство соляной кислоты исчисляется миллионами тонн. Широкое применение находят также многие ее соли. Отметим важнейшие из хлоридов.

*Хлорид натрия* NaCl, или поваренная соль, служит сырьем для получения хлора, соляной кислоты, едкого натра и карбоната натрия (соды), применяется в красильном деле, в мыловарении и во многих других производствах. Он служит также приправой к пище и применяется в качестве средства, предохраняющего пищевые продукты от порчи.

*Хлорид калия* KCl в больших количествах потребляется сельским хозяйством в качестве удобрения.

*Хлорид кальция* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ употребляется для приготовления охлаждающих смесей. Безводный $CaCl_2$ широко применяют в лабораторной практике для осушения газов и обезвоживания жидких органических веществ.

*Хлорид ртути*(II) $HgCl_2$, или *сулема*, очень сильный яд. Разбавленные растворы сулемы (1 : 1000) используются в медицине как сильнодействующее дезинфицирующее средство.



*Хлорид серебра* AgCl — наименее растворимая соль соляной кислоты. Образование осадка AgCl при взаимодействии ионов $Cl^-$ с ионами $Ag^+$ служит характерной реакцией на хлорид-ионы. Хлорид серебра применяют в фотографической промышленности при изготовлении светочувствительных материалов.

*Бромоводород* и *йодоводород* очень похожи по своим свойствам на хлороводород, но отличаются более выраженными восстановительными свойствами. Молекулярный кислород постепенно окисляет йодоводород уже при комнатной температуре, причем под действием света реакция сильно ускоряется:

$$4HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O.$$

Бромоводород взаимодействует с кислородом гораздо медленнее, в то время как при обычных условиях соляная кислота вовсе с ним не взаимодействует.

Восстановительные свойства бромоводорода и йодоводорода заметно проявляются и при взаимодействии с концентрированной серной кислотой. При этом HBr восстанавливает $H_2SO_4$ до $SO_2$:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

а HI — до свободной серы или даже до $H_2S$:

$$6HI + H_2SO_4 = 3I_2 + S\downarrow + 4H_2O$$

или

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O.$$

Поэтому HBr трудно, а HI практически невозможно получить действием серной кислоты на бромиды или йодиды. Обычно эти галогеноводороды получают действием воды на соединения брома и йода с фосфором — $PBr_3$ и $PI_3$. Последние подвергаются при этом полному гидролизу, образуя фосфористую кислоту и соответствующий галогеноводород:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr;$$
$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI.$$

Раствор йодоводорода вплоть до 50%-ной концентрации можно получить, пропуская $H_2S$ в водную суспензию йода. Реакция идет согласно схеме:

$$I_2 + H_2S = S\downarrow + 2HI.$$

Соли бромоводорода и йодоводорода называются соответственно *бромидами* и *йодидами*. Растворимость бромидов и йодидов в большинстве случаев подобна растворимости соответствующих хлоридов.

Растворы бромидов натрия и калия под химически неправильным названием «бром» применяются в медицине как успокаивающее средство при расстройствах нервной системы. Бромид серебра в больших количествах идет на изготовление фотоматериалов. Йодид калия применяют в медицине — в частности, при заболеваниях эндокринной системы.

**19.2.5. *Кислородсодержащие соединения галогенов.*** Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Однако все эти соединения неустойчивы, не получаются при непосредственном взаимодействии галогенов с кислородом, а только косвенным путем. Такие особенности кислородных соединений галогенов согласуются с тем, что почти все они характеризуются положительными значениями стандартной энергии Гиббса образования.

Из кислородсодержащих соединений галогенов наиболее устойчивы соли кислородных кислот, наименее — оксиды и кислоты. Во всех кислородсодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительную степень окисления, достигающую семи.

Фторид кислорода $OF_2$ можно получить пропусканием фтора в охлажденный 2%-ный раствор NaOH. Реакция идет согласно уравнению:

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + OF_2\uparrow .$$

Помимо $OF_2$ при этом всегда образуются кислород, озон и пероксид водорода. При обычных условиях $OF_2$ — бесцветный газ с резким запахом озона. Фторид кислорода очень ядовит, проявляет сильные окислительные свойства и может служить одним из эффективных окислителей ракетных топлив.

Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении кислородные соединения хлора, которые мы и рассмотрим несколько подробнее.

Как уже указывалось, кислородные соединения хлора могут быть получены только косвенными методами. Рассмотрение путей их образования начнем с процесса гидролиза хлора, т. е. с обратимой реакции между хлором и водой

$$Cl_{2(г)} + H_2O_{(ж)} \rightleftarrows HCl_{(р)} + HClO_{(р)}, \quad \Delta H = +25 \text{ кДж},$$

в результате которой образуются соляная кислота и *хлорноватистая кислота* HOCl.

Гидролиз хлора является реакцией самоокисления-самовосстановления, при которой один из атомов хлора, присоединяя к себе электрон от другого атома, восстанавливается, а другой атом хлора окисляется.

Получающиеся при гидролизе хлора HCl и HClO могут взаимодействовать друг с другом, снова образуя хлор и воду, поэтому реакция не идет до конца; равновесие устанавливается, когда прореагирует приблизительно $^1/_3$ растворенного хлора. Таким образом, хлорная вода всегда содержит наряду с молекулами $Cl_2$ значительное количество соляной и хлорноватистой кислот.

Хлорноватистая кислота HClO — очень слабая кислота ($K_к = 5 \cdot 10^{-8}$), более слабая, чем угольная; соли ее называются *гипохлоритами*. Будучи весьма нестойким соединением, хлорноватистая кислота даже в разбавленном растворе постепенно распадается (см. ниже).

Хлорноватистая кислота — очень сильный окислитель; ее образованием при взаимодействии хлора с водой объясняются белящие свойства хлора. Совершенно сухой хлор не белит, но в присутствии влаги происходит быстрое разрушение красящих веществ образующейся при гидролизе хлора хлорноватистой кислотой.

Если к хлорной воде прибавлять щелочь, то вследствие нейтрализации хлорноватистой и соляной кислот равновесие в системе

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

сдвигается вправо; реакция практически доходит до конца и получается раствор, содержащий соли хлорноватистой и соляной кислот:

$$HCl + HClO + 2KOH = KCl + KClO + 2H_2O .$$

Тот же результат получится, если непосредственно пропускать хлор в холодный раствор щелочи

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + ClO^- + H_2O .$$

Полученный таким путем раствор солей хлорноватистой и соляной кислот применяется для беления; его белящие свойства обусловливаются тем, что гипохлорит калия легко разлагается уже при действии диоксида углерода, находящегося в воздухе, причем образуется хлорноватистая кислота:

$$KClO + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HClO .$$



Последняя и обесцвечивает красящие вещества, окисляя их. Аналогичный раствор, содержащий гипохлорит натрия, получается при пропускании хлора в раствор гидроксида натрия. Оба раствора можно получить электролизом растворов хлоридов калия или натрия, если дать возможность выделяющемуся хлору реагировать с образующимися при электролизе щелочами (см. разд. 38.1).

При действии хлора на сухую гашеную известь получается так называемая *белильная*, или *хлорная, известь*. Главной ее составной частью является соль $CaOCl_2$, образующаяся согласно уравнению:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O .$$

Этой соли отвечает структурная формула $Ca\begin{smallmatrix}\diagup OCl \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$, согласно которой $CaOCl_2$ следует рассматривать как смешанную соль соляной и хлорноватистой кислот.

Хлорная известь представляет собой белый порошок с резким запахом и обладает сильными окислительными свойствами. Во влажном воздухе под действием диоксида углерода она постепенно разлагается, выделяя хлорноватистую кислоту:

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HClO .$$

При действии на хлорную известь соляной кислоты выделяется хлор:

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O .$$

Хлорная известь применяется для отбелки растительного волокна (тканей, бумаги) и для дезинфекции.

В растворе хлорноватистая кислота испытывает три различных типа превращений, которые протекают независимо от друга:

$$HClO = HCl + O ; \quad (1)$$

$$2HClO = H_2O + Cl_2O ; \quad (2)$$

$$3HClO = 2HCl + HClO_3 . \quad (3)$$

Изменяя условия, можно добиться того, что реакция пройдет практически нацело по какому-нибудь одному направлению.

Под действием прямого солнечного света и в присутствии некоторых катализаторов или восстановителей разложение хлорноватистой кислоты протекает согласно уравнению (1).

Реакция (2) идет в присутствии водоотнимающих средств, например $CaCl_2$. В результате реакции получается *оксид хлора*(I) (*хлорноватистый ангидрид*) $Cl_2O$, представляющий собой крайне неустойчивый желто-бурый газ с запахом, похожим на запах хлора.

Распад HClO согласно реакции (3) особенно легко идет при нагревании. Поэтому, если пропускать хлор в *горячий* раствор гидроксида калия, то вместо KClO сразу получается $KClO_3$:

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O .$$

Продуктами реакции являются хлорид калия и *хлорат калия* $KClO_3$ — соль *хлорноватой кислоты* $HClO_3$. Поскольку хлорат калия (или *бертолетова соль*) мало растворим в холодной воде, то при охлаждении раствора он выпадает в осадок.

Соответствующая хлоратам хлорноватая кислота известна только в виде водного раствора с концентрацией не выше 50%. Она проявляет свойства сильной кислоты (приблизительно равной по силе HCl и $HNO_3$) и сильного окислителя. Так, концентрированные ее растворы воспламеняют дерево.

В противоположность свободной $HClO_3$, у *хлоратов* окислительные свойства в растворе выражены слабо. Большинство из них хорошо растворимы в воде; все они ядовиты. Наибольшее применение из хлоратов находит $KClO_3$, который при нагревании легко разлагается. В присутствии $MnO_2$ (в качестве катализатора) разложение в основном протекает согласно уравнению:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow .$$

С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) $KClO_3$ образует смеси, взрывающиеся при ударе. На этом основано его применение в артиллерийском деле для устройства запалов. Хлорат калия употребляется в пиротехнике для приготовления бенгальских огней и других легко воспламеняющихся смесей. Главный же потребитель хлората калия — спичечная промышленность. В головке обычной спички содержится около 50% $KClO_3$.

Ангидрид хлорноватой кислоты неизвестен. При действии концентрированной серной кислоты на $KClO_3$ вместо него выделяется желто-бурый газ с характерным запахом — *диоксид хлора* $ClO_2$. Это очень неустойчивое соединение, которое при нагревании, ударе или соприкосновении с горючими веществами легко разлагается со взрывом на хлор и кислород.

Диоксид хлора применяют для отбелки или стерилизации различных материалов (бумажной массы, муки и др.).

При взаимодействии $ClO_2$ с раствором щелочи медленно протекает реакция

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

с образованием солей двух кислот — хлорноватой $HClO_3$ и *хлористой* $HClO_2$. Хлористая кислота мало устойчива. По силе и окислительной активности она занимает промежуточное положение между HOCl и $HClO_3$. Соли ее — *хлориты* используются при отбелке тканей.

При осторожном нагревании хлората калия без катализатора его разложение протекает в основном согласно схеме:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl .$$

Образующийся *перхлорат калия* $KClO_4$ очень мало растворим в воде и поэтому может быть легко выделен.

Действием концентрированной серной кислоты на $KClO_4$ может быть получена свободная *хлорная кислота* $HClO_4$, представляющая собой бесцветную, дымящую на воздухе жидкость.

Безводная $HClO_4$ малоустойчива и иногда взрывается при хранении, но ее водные растворы вполне устойчивы. Окислительные свойства $HClO_4$ выражены слабее, чем у $HClO_3$, а кислотные свойства — сильнее. Хлорная кислота — самая сильная из всех известных кислот.

Соли $HClO_4$, за немногими исключениями, к которым относится и $KClO_4$, хорошо растворимы и в растворе окислительных свойств не проявляют.

Если нагревать хлорную кислоту с $P_2O_5$, отнимающим от нее воду, то образуется *оксид хлора* (VII), или *хлорный ангидрид*, $Cl_2O_7$

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7 .$$

Оксид хлора (VII) — маслянистая жидкость, кипящая с разложением при 80 °С. При ударе или при сильном нагревании $Cl_2O_7$ взрывается.



Изменение свойств в ряду кислородных кислот хлора можно выразить следующей схемой:

Усиление кислотных свойств, повышение устойчивости →

HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$

← Усиление окислительной способности

Такая закономерность — усиление кислотных свойств гидроксида (и, соответственно, ослабление его основных свойств) с ростом степени окисления элемента характерна, как отмечалось в разд. 14.1, не только для хлора, но и для других элементов.

Примером проявления этой закономерности может служить изменение констант кислотности в ряду HClO ($K_к = 5 \cdot 10^{-8}$) — HBrO ($K_к = 2 \cdot 10^{-9}$) — HIO ($K_к = 2 \cdot 10^{-10}$).

**Кислородные соединения брома и йода**. Растворы *бромноватистой* (HBrO) и *йодноватистой* (HIO) кислот могут быть получены, подобно хлорноватистой кислоте, взаимодействием соответствующих галогенов с водой

$$Э_2 + H_2O \rightleftarrows HЭ + HЭO ,$$

причем в ряду $Cl_2$ — $Br_2$ — $I_2$ равновесие все в большей степени смещается влево.

При переходе от HClO к HBrO и HIO устойчивость и окислительная активность кислот уменьшаются. По этому же ряду ослабляются и кислотные свойства (см. выше). Йодноватистая кислота HIO является уже амфотерным соединением, у которого основные свойства несколько преобладают над кислотными.

*Бромноватую* ($HBrO_3$) и *йодноватую* ($HIO_3$) кислоты можно получить путем окисления бромной или йодной воды хлором:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl .$$

Бромноватая кислота очень похожа по свойствам на $HClO_3$, а окислительные и кислотные свойства $HIO_3$ выражены значительно слабее.

Йодноватая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, вполне устойчивые при комнатной температуре. При осторожном нагревании ее до 200 °С можно получить порошок *оксида йода* (V), или *йодноватого ангидрида* — $I_2O_5$:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O .$$

Йодноватый ангидрид проявляет окислительные свойства, а при нагревании выше 300 °С распадается на йод и кислород.

Окислением $KBrO_3$ могут быть получены *пербромàты* и соответствующая им *бромная кислота* $HBrO_4$. Наилучшим окислителем является $XeF_2$:

$$KBrO_3 + XeF_2 + H_2O = KBrO_4 + Xe + 2HF .$$

*Йодная кислота* ($HIO_4$) и ее соли (*перйодаты*) хорошо изучены. Сама кислота может быть получена действием йода на $HClO_4$

$$2HClO_4 + I_2 = 2HIO_4 + Cl_2$$

или электролизом раствора $HIO_3$:

$$H_2O + HIO_3 = H_2(\text{катод}) + HIO_4(\text{анод}) .$$

Из раствора йодная кислота выделяется в виде бесцветных кристаллов, имеющих состав $HIO_4 \cdot 2H_2O$. Этот гидрат следует рассматривать как пятиосновную кислоту $H_5IO_6$ (*ортойодную*), так как в нем все пять атомов водорода могут замещаться металлами с образованием солей (например, $Ag_5IO_6$). Йодная кислота — слабая, но более сильный окислитель, чем $HClO_4$.

Оксид йода (VII) $I_2O_7$ очень неустойчивый.

Глава 20

# ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ВОСЬМОЙ ГРУППЫ

Главную подгруппу восьмой группы периодической системы составляют благородные газы — *гелий, неон, аргон, криптон, ксенон* и *радон*. Эти элементы характеризуются очень низкой химической активностью, что и дало основание назвать их *благородными газами*. Они лишь с трудом образуют соединения с другими элементами или веществами; химические соединения гелия, неона и аргона не получены. Атомы благородных газов не соединены в молекулы, иначе говоря, их молекулы одноатомны.

## 20.1. Общая характеристика благородных газов

Благородные газы заканчивают собой каждый период системы элементов. Кроме гелия, все они имеют на внешней электронной оболочке атома восемь электронов, образующих очень устойчивую систему. Также устойчива и электронная оболочка гелия, состоящая из двух электронов. Поэтому атомы благородных газов характеризуются высокими значениями энергии ионизации и, как правило, отрицательными значениями энергии сродства к электрону.

В табл. 20.1 приведены некоторые свойства благородных газов. Видно, что температура сжижения и затвердевания благородных газов тем ниже, чем меньше их атомные массы или порядковые номера: самая низкая температура сжижения у гелия, самая высокая — у радона.

*Таблица 20.1. Некоторые свойства благородных газов*

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Орбитальный радиус атома, пм | 29 | 35 | 66 | 79 | 99 | 109 |
| Ван-дер-ваальсов* радиус атома, пм | 122 | 160 | 192 | 198 | 218 | — |
| Энергия ионизации $Э \to Э^+$, эВ | 24,59 | 21,56 | 15,76 | 14,00 | 12,13 | 10,75 |
| Плотность при нормальных условиях, г/л | 0,18 | 1,90 | 1,78 | 3,71 | 5,85 | 9,73 |
| Температура сжижения при нормальном атмосферном давлении, °C | −268,9 | −246,0 | −185,9 | −153,2 | −108,1 | −61,9 |
| Температура затвердевания, °C | −271,4** | −248,6 | −189,3 | −157,4 | −111,85 | −71 |

*Ван-дер-ваальсов радиус атома проявляется при межмолекулярном взаимодействии (см. разд. 29.3).

**При давлении 3,0 МПа.

Благородные газы содержатся в атмосфере в небольших количествах (% об.):

| He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---|---|---|---|---|---|
| $5,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,93 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $3,9 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-18}$ |

Наибольшее практическое применение находят аргон, неон и гелий.

## 20.2. Гелий (Helium)

Гелий был открыт в 1868 г. при изучении спектров Солнца. В этих спектрах обнаружилась ярко-желтая линия, которая не встречалась в спектрах известных в то время элементов. Эта линия была приписана существованию на Солнце





нового элемента, не известного на Земле, который получил название гелий[1]. Спустя почти 30 лет после этого, Рамзай при нагревании минерала клевеита получил газ, спектр которого оказался тождественным со спектром гелия. Таким образом, гелий был открыт на Солнце раньше, чем его нашли на Земле.

После водорода гелий — самый легкий из всех газов. Он более чем в 7 раз легче воздуха.

Долгое время гелий оставался единственным газом, который не поддавался сжижению. Наконец, в 1908 г. удалось превратить гелий в жидкость, кипящую при температуре −268,9°. При испарении жидкого гелия была получена температура всего на несколько десятых градуса выше абсолютного нуля. Под давлением около 2,5 МПа гелий был переведен в твердое состояние. Твердый гелий — прозрачное вещество, плавящееся при −271,4 °C под давлением 3,0 МПа.

На Земле гелий встречается не только в атмосфере. Значительные количества его выделяются в некоторых местах из недр Земли вместе с природными газами. Воды многих минеральных источников тоже выделяют гелий.

Хотя содержание гелия в воздухе невелико, во Вселенной он занимает второе место по распространенности (после водорода). Спектральный анализ показывает присутствие этого элемента во всех звездах. К накоплению его во Вселенной приводит термоядерная реакция превращения водорода в гелий (см. разд. 11.1).

Гелий получают из некоторых природных газов, в которых он содержится как продукт распада радиоактивных элементов. Он находит применение для создания инертной среды при автогенной сварке металлов, а также в атомной энергетике, где используется его химическая инертность и низкая способность к захвату нейтронов. Гелий широко применяется в физических лабораториях в качестве хладоносителя и при работах по физике низких температур. Он служит также термометрическим веществом в термометрах, работающих в интервале температур от 1 до 80 K. Изотоп гелия $^3_2He$ — единственное вещество, пригодное для измерения температур ниже 1 K.

## 20.3. Неон (Neon). Аргон (Argon)

Эти газы, а также криптон и ксенон получают из воздуха путем его разделения при глубоком охлаждении. Аргон, в связи с его сравнительно высоким содержанием в воздухе, получают в значительных количествах, остальные газы — в меньших. Аргон в природе образуется в результате ядерной реакции из изотопа $^{40}_{19}K$. Неон и аргон имеют широкое применение. Как тот, так и другой применяются для заполнения ламп накаливания. Кроме того, ими заполняют газосветные трубки; для неона характерно красное свечение, для аргона — сине-голубое. Аргон как наиболее доступный из благородных газов применяется также в металлургических и химических процессах, требующих инертной среды. Так металлы Li, Be, Ti, Ta в процессе их получения реагируют со всеми газами, кроме благородных. Используя аргон в качестве защитной атмосферы от вредного влияния кислорода, азота и других газов проводят аргонно-дуговую сварку нержавеющих сталей, титана, алюминиевых и алюминиево-магниевых сплавов. Сварной шов при этом получается исключительно чистый и прочный.

## 20.4. Криптон (Krypton). Ксенон (Xenon). Радон (Radon)

Долгое время считалось, что атомы благородных газов вообще неспособны к образованию химических связей с атомами других элементов. Были известны лишь сравнительно нестойкие молекулярные соединения благородных газов — например, гидраты $Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$, $Xe \cdot 6H_2O$, образующиеся при действии

[1] От греческого «гелиос» — солнце.

сжатых благородных газов на кристаллизующуюся переохлажденную воду. Эти гидраты принадлежат к типу *клатратов* (см. разд. 7.1.4); валентные связи при образовании подобных соединений не возникают. Образованию клатратов с водой благоприятствует наличие в кристаллической структуре льда многочисленных полостей.

В настоящее время установлено, что криптон, ксенон и радон способны вступать в соединение с другими элементами и прежде всего с фтором. Особенно многочисленные и разнообразные соединения дает ксенон. Так, прямым взаимодействием благородных газов с фтором (при нагревании или в электрическом разряде) получены фториды $KrF_2$, $XeF_2$, $KrF_4$, $XeF_4$ и $RnF_4$. Например, при высоких давлении и температуре между ксеноном и фтором протекает реакция:

$$Xe + F_2 = XeF_2$$

с образованием дифторида ксенона. Молекула дифторида ксенона имеет линейную структуру. Ее возникновение связано с образованием трехцентровых молекулярных орбиталей, возникающих вследствие перекрывания *p*-орбиталей взаимодействующих атомов:




Схема образующихся молекулярных орбиталей показана на рис. 20.1.

В результате такого взаимодействия происходит понижение энергии электронов за счет заполнения более низко расположенной, чем остальные орбитали, связывающей молекулярной орбитали $\sigma_{pp}^{св}$. Фториды инертных газов представляют собой кристаллы, устойчивые при обычных условиях. Они легко диспропорционируют, особенно при нагревании:

$$XeF_2 = Xe + XeF_4\,;$$

$$3XeF_4 = Xe + 2XeF_6\,.$$

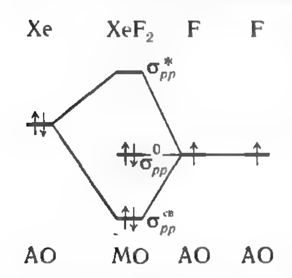
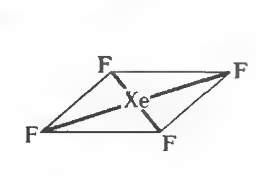
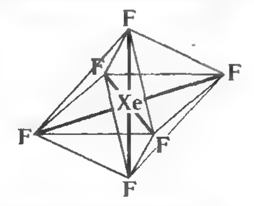



**Рис. 20.1. Схема МО при образовании ковалентной химической связи в молекуле XeF₂.**

Тетра- и октафториды ксенона можно рассматривать как системы из взаимодействующих атомов с образованием двух и трех трехцентровых связей. Образующиеся молекулы имеют квадратное и октаэдрическое строение:




Получены также другие производные ксенона в степени окисления +6 — триоксид $XeO_3$, гидроксид $Xe(OH)_6$. Последние два соединения проявляют кислотные свойства; так, реагируя с щелочами, они образуют соли *ксеноновой кислоты*, например:

$$XeO_3 + Ba(OH)_2 = BaXeO_4 + H_2O\,.$$

Все получающиеся соединения — сильные окислители. Например, тетрафторид ксенона окисляет платину:

$$Pt + XeF_4 + 2HF = H_2[PtF_6] + Xe\,.$$

Дифторид ксенона окисляет воду :

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + O_2 + 4HF\,.$$



Однако гексафторид ксенона подвергается гидролизу влагой воздуха:

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF\,;$$

$$XeOF_4 + 2H_2O = XeO_3 + 4HF\,.$$

При действии на них еще более сильных окислителей можно получить соединения, в которых ксенон имеет степень окисления +8. Из подобных соединений известны октафторид $XeF_8$, тетраоксид $XeO_4$ и оксогексафторид $XeOF_6$.

Более высокая химическая активность криптона, ксенона и радона по сравнению с первыми членами группы благородных газов объясняется относительно низкими энергиями ионизации их атомов (см. табл. 20.1). Для криптона, ксенона и радона эти величины близки к энергиям ионизации некоторых других элементов (например, энергия ионизации атома азота равна 14,53 эВ, атома хлора — 12,97 эВ).

Самым редким элементом из благородных газов является радон, все изотопы которого радиоактивны. Период полураспада самого долгоживущего изотопа $^{222}_{86}Rn$ — 3,8 суток. Однако в природе данный элемент постоянно образуется. Радон — самый тяжелый (в 7,65 раза тяжелее воздуха) из всех благородных газов. Он является наиболее существенным источником радиоактивного облучения населения. Бо́льшую часть облучения человек получает от продуктов распада радона, попадающих в организм вместе с вдыхаемым воздухом. Этот радиоактивный элемент $^{222}_{86}Rn$, не имеющий запаха и вкуса, скапливается в подвалах, непроветриваемых помещениях, выделяется из почвы, стен зданий, топлива, воды и др. Так, за сутки в жилой непроветриваемой комнате концентрация радона увеличивается в 6 раз. При пользовании душем в ванной она возрастает в 40 раз. Ниже приведены значения относительной средней удельной радиоактивности строительных материалов, из которых также выделяется радон:

| дерево | гипс | песок | цемент | кирпич | гранит | зола | глинозем | отходы обогащения урана |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 29 | 34 | 45 | 126 | 170 | 340 | 1400 | 4600 |

Глава 21

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ. ТРЕТЬЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

## *d*-Элементы

*d*-Элементы располагаются в побочных подгруппах периодической системы, называемых также IБ, IIБ и т. д. до VIIIБ подгруппами. Эти элементы еще называют *переходными элементами.*

## 21.1. Общая характеристика

На внешней электронной оболочке атомов переходных элементов содержатся два, иногда один и даже нуль (у палладия) электронов. Невысокие значения энергии ионизации этих атомов указывают на сравнительно слабую связь внешних электронов с ядром; так, для ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта энергии ионизации составляют соответственно 6,74; 6,76; 7,43; 7,90 и 7,86 эВ. Поэтому переходные элементы в образуемых ими соединениях имеют положительную степень окисления и выступают в качестве характерных металлов, проявляя тем самым сходство с металлами главных подгрупп.

Однако между металлами главных и побочных подгрупп есть и существенные различия. Они также связаны с особенностями электронного строения переходных элементов, а именно с тем, что во второй снаружи электронной оболочке имеется занятый электронами *d*-подуровень. Для образования химических связей атомы переходных элементов могут использовать не только внешние электроны (как это имеет место у элементов главных подгрупп), но также *d*-электроны и свободные *d*-орбитали предшествующей оболочки. Поэтому для переходных элементов значительно более характерна переменная валентность, чем для металлов главных подгрупп. Возможность создания химических связей с участием *d*-электронов и свободных *d*-орбиталей обусловливает и ярко выраженную способность переходных элементов к образованию устойчивых комплексных соединений. С этим же связана характерная окраска многих соединений переходных элементов, тогда как соединения металлов главных подгрупп в большинстве случаев бесцветны.

Большинство элементов главных подгрупп IV — VII групп периодической системы представляют собой неметаллы, в то время как элементы побочных подгрупп — металлы. Поэтому в правой части периодической системы различия в свойствах элементов главных и побочных подгрупп проявляются особенно резко. Однако в тех случаях, когда элементы главной и побочной подгруппы находятся в высшей степени окисления, их аналогичные соединения проявляют существенное сходство. Так, хром, расположенный в побочной подгруппе VI группы, образует кислотный оксид $CrO_3$, близкий по свойствам к триоксиду серы $SO_3$. Оба эти вещества в обычных условиях находятся в твердом состоянии и образуют при взаимодействии с водой кислоты состава $H_2ЭO_4$. Точно так же оксиды марганца и хлора, соответствующие высшей степени окисления этих элементов,





— $Mn_2O_7$ и $Cl_2O_7$ — обладают сходными свойствами и представляют собой ангидриды сильных кислот, отвечающих общей формуле $HЭO_4$.

Подобная близость свойств объясняется тем, что в высшей степени окисления атом элемента, находящегося в третьем периоде (в главной подгруппе) и атомы элементов побочной подгруппы приобретают сходное электронное строение. Например, атом хрома имеет электронную конфигурацию $1s^22s^2p^63s^2p^6d^54s^1$. Когда хром находится в степени окисления +6 (например, в оксиде $CrO_3$), шесть электронов его атома (пять 3*d*- и один 4*s*-электрон) вместе с валентными электронами соседних атомов (в случае $CrO_3$ — атомов кислорода) образуют общие электронные пары, осуществляющие химические связи. Остальные электроны, непосредственно не участвующие в образовании связей, имеют конфигурацию $1s^22s^2p^63s^2p^6$, отвечающую электронной структуре благородного газа. Аналогично у атома серы, находящегося в степени окисления +6 (например, в триоксиде серы $SO_3$), шесть электронов участвуют в образовании ковалентных связей, а конфигурация остальных ($1s^22s^2p^6$) также соответствует электронной структуре благородного газа. Короче говоря, сходство в свойствах соединений элементов побочной подгруппы и элемента третьего периода той же группы обусловлено тем, что их ионы, отвечающие высшим степеням окисления, являются электронными аналогами. Это легко видеть из данных табл. 21.1.

*Таблица 21.1. Электронные конфигурации атомов и ионов элементов* VI *группы*

| Эл-т | $Э^{2-}$ | Э | $Э^{2+}$ | $Э^{4+}$ | $Э^{6+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| O | $1s^22\underline{s^2p^6}$ | $1s^22\underline{s^2p^4}$ | $1s^22\underline{s^2p^2}$ | $1s^22\underline{s^2}$ | $1s^2$ |
| S | $\ldots 2s^2p^63\underline{s^2p^6}$ | $\ldots 2s^2p^63\underline{s^2p^4}$ | $\ldots 2s^2p^63\underline{s^2p^2}$ | $\ldots 2s^2p^63\underline{s^2}$ | $\ldots 2\underline{s^2p^6}$ |
| Cr | — | $\ldots 3s^2p^6d^54s^1$ | $\ldots 3s^2p^6d^4$ | $\ldots 3s^2p^6d^2$ | $\ldots 3\underline{s^2p^6}$ |
| Se | $\ldots 3s^2p^6d^{10}4\underline{s^2p^6}$ | $\ldots 3s^2p^6d^{10}4\underline{s^2p^4}$ | $\ldots 3s^2p^6d^{10}4\underline{s^2p^2}$ | $\ldots 3s^2p^6d^{10}4\underline{s^2}$ | $\ldots 3s^2p^6d^{10}$ |
| Mo | — | $\ldots 4s^2p^6d^55s^1$ | $\ldots 4s^2p^6d^4$ | $\ldots 4s^2p^6d^2$ | $\ldots 4\underline{s^2p^6}$ |
| Te | $\ldots 4s^2p^6d^{10}5\underline{s^2p^6}$ | $\ldots 4s^2p^6d^{10}5\underline{s^2p^4}$ | $\ldots 4s^2p^6d^{10}5\underline{s^2p^2}$ | $\ldots 4s^2p^6d^{10}5\underline{s^2}$ | $\ldots 4s^2p^6d^{10}$ |
| W | — | $\ldots 5s^2p^6d^46s^2$ | $\ldots 5s^2p^6d^4$ | $\ldots 5s^2p^6d^2$ | $\ldots 5\underline{s^2p^6}$ |
| Po | $\ldots 5s^2p^6d^{10}6\underline{s^2p^6}$ | $\ldots 5s^2p^6d^{10}6\underline{s^2p^4}$ | $\ldots 5s^2p^6d^{10}6\underline{s^2p^2}$ | $\ldots 5s^2p^6d^{10}6\underline{s^2}$ | $\ldots 5s^2p^6d^{10}$ |

В табл. 21.1 подчеркнуты однотипные конфигурации внешних электронных оболочек атомов и ионов. Видно, что только в высшей степени окисления и только с элементом третьего периода — хлором элементы побочной подгруппы имеют однотипные электронные конфигурации.

Мы знаем, что в пределах одного периода у элементов главных подгрупп, т. е. у *s*- и *p*-элементов, с возрастанием их порядкового номера число электронов на внешней электронной оболочке атомов возрастает, что приводит к довольно быстрому переходу от типичных металлов к типичным неметаллам. У переходных элементов возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением структуры внешней электронной оболочки, поэтому химические свойства этих элементов изменяются в периоде хотя и закономерно, но гораздо менее резко, чем у элементов главных подгрупп.

В пределах одной декады переходных элементов (например, от скандия до цинка) максимальная устойчивая степень окисления элементов сначала возрастает (благодаря увеличению числа неспаренных *d*-электронов, способных участвовать в образовании химических связей), а затем убывает (вследствие уменьшения числа неспаренных *d*-электронов и усиления их взаимодействия с ядром по мере увеличения его заряда). Так, максимальная относительно устойчивая степень окисления скандия, титана, ванадия, хрома и марганца совпадает с номером группы, тогда как для железа она равна шести, для кобальта, никеля, меди и цинка, соответственно — пяти, четырем, трем и двум. В соответствии с

этим изменяется и устойчивость соединений, отвечающих определенной степени окисления элемента. Например, оксиды TiO и VO, содержащие титан и ванадий в степени окисления +2, — сильные восстановители, а аналогичный оксид цинка (ZnO) восстановительных свойств не проявляет.

Проявляемые и характерные степени окисления *d*-элементов 4-го периода приведены в табл. 21.2.

*Таблица 21.2. Проявляемые и наиболее характерные (выделены жирным шрифтом) положительные степени окисления d-элементов четвертого периода*

| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 2 | 2 | **2** | **2** | **2** | **2** | **2** | **2** |
| **3** | **3** | **3** | **3** | 3 | **3** | **3** | 3 | **3** | |
| | **4** | **4** | 4 | **4** | 4 | 4 | 4 | | |
| | | **5** | 5 | 5 | | 5 | | | |
| | | | **6** | **6** | 6 | | | | |
| | | | | **7** | | | | | |

В главных подгруппах устойчивость соединений, в которых элемент проявляет высшую степень окисления, при переходе от элемента пятого периода к элементу шестого периода уменьшается. Так, соединения, в которых степень окисления углерода, кремния, германия и олова равна +4, являются характерными и устойчивыми. Аналогичные соединения свинца (например, $PbO_2$) мало устойчивы и легко восстанавливаются. В побочных подгруппах проявляется обратная закономерность: с возрастанием порядкого номера элемента устойчивость соединений элемента в высшей степени окисления повышается. Так, соединения хрома (VI) — сильные окислители, а для соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI) окислительные свойства не характерны.

В пределах каждой побочной подгруппы отмечается значительное сходство в свойствах элементов пятого и шестого периода. Это связано с явлением лантаноидного сжатия (см. разд. 3.4.2). В связи с тем, что в пределах одного периода с возрастанием порядкового номера размеры атомов элементов уменьшаются, то соответствующее уменьшение радиусов атомов в ряду лантаноидов имеет важное следствие. В результате лантаноидного сжатия размеры атомов и ионов элементов шестого периода, расположенных сразу после лантаноидов (Hf, Ta, W и далее), очень близки к размерам атомов и ионов соответствующих элементов пятого периода (Zr, Nb, Mo и т. д.); в то же время для элементов четвертого и пятого периодов эти характеристики заметно различаются (табл. 21.3).

*Таблица 21.3. Радиусы атомов (в пм) некоторых элементов побочных подгрупп*

| Периоды | Подгруппы | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IVБ | VБ | VIБ | VIIБ | VIIIБ | | | IБ |
| 4 | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
| | 146 | 134 | 127 | 130 | 126 | 125 | 124 | 128 |
| 5 | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
| | 160 | 145 | 139 | 136 | 134 | 134 | 137 | 144 |
| 6 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au |
| | 159 | 146 | 140 | 137 | 135 | 135 | 138 | 144 |

Благодаря тому, что атомы и ионы аналогичных элементов побочных подгрупп пятого и шестого периодов имеют не только сходное электронное строение, но и практически совпадающие размеры, в их химических свойствах наблюдается гораздо более близкое сходство, чем в случае элементов четвертого и пятого периодов. Так, цирконий по своим свойствам значительно ближе к гафнию, чем к титану, ниобий сходен с танталом в большей степени, чем с ванадием, и т. д.

Переходные металлы, как правило, хорошие комплесообразователи.



## 21.2. Третья побочная подгруппа

Третья побочная группа периодической системы охватывает большое число химических элементов, так как в состав ее, кроме 4-х *d*-элементов, входят *f*-элементы с порядковыми номерами 58—71 и 90—103.

Элементы побочной подгруппы третьей группы и семейство, состоящее из четырнадцати *f*-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71, весьма близки друг к другу по своим химическим и физико-химическим свойствам. Эти элементы следуют в периодической системе после лантана и потому называются *лантаноидами* (или *лантанидами*). Иногда их вместе с элементами побочной подгруппы третьей группы называют *редкоземельными металлами*.

Редкоземельные металлы обычно находятся в природе совместно. Они образуют минералы, представляющие собой твердые растворы родственных соединений различных металлов. Например, один из главных источников редкоземельных металлов — минерал *монацит* состоит в основном из фосфатов церия, лантана, иттрия и других редкоземельных металлов. Таким образом, природным сырьем, из которого получают как элементы побочной подгруппы третьей группы, так и лантаноиды, служат одни и те же минералы.

*Актиноиды* (или *актиниды*) — это семейство четырнадцати *f*-элементов с порядковыми номерами от 90 до 103, следующее в периодической системе после актиния.

**21.2.1. *Подгруппа скандия.*** В побочную подгруппу (или IIIБ подгруппу) третьей группы входят элементы *скандий, иттрий, лантан и актиний*. Их атомы содержат по два электрона на внешней электронной оболочке и по 9 электронов в следующей за ней занятой оболочке. Строение этих двух электронных оболочек можно выразить формулой $(n-1)s^2p^6d^1ns^2$. Каждый из этих элементов открывает собой соответствующую декаду *d*-элементов. Некоторые их свойства приведены в табл. 21.4. Степень окисления элементов подгруппы скандия в большинстве их соединений равна +3.

*Таблица 21.4. Некоторые свойства элементов* IIIБ *подгруппы*

| Строение внешней и предвнешней электронных оболочек атома | Sc<br>$3s^2p^6d^14s^2$ | Y<br>$4s^2p^6d^15s^2$ | La<br>$5s^2p^6d^16s^2$ | Ac<br>$6s^2p^6d^17s^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Радиус атома, пм | 164 | 181 | 187 | 203 |
| Энергия ионизации | | | | |
| Э→ $Э^+$, эВ | 6,56 | 6,22 | 5,58 | 5,1 |
| $Э^+$ → $Э^{2+}$, эВ | 12,8 | 12.24 | 11,06 | 12,1 |
| $Э^{2+}$ → $Э^{3+}$, эВ | 24,75 | 20,5 | 19,17 | — |
| Радиус иона $Э^{3+}$, пм | 83 | 97 | 104 | 111 |
| Плотность, г/см$^3$ | 3,02 | 4,48 | 6,16 | 10,1 |
| Температура плавления, °C | 1541 | 1528 | 920 | 1040±50 |
| Температура кипения, °C | ≃2850 | ≃3300 | ≃3450 | ≃3300 |

Скандий, иттрий и лантан содержатся в земной коре в количествах порядка $10^{-3}$ % (масс.). Актиний содержится в значительно меньшем количестве [порядка $10^{-9}$ % (масс.)], так как оба его природные изотопа — $^{227}_{89}Ac$ и $^{228}_{89}Ac$ — радиоактивны.

В свободном состоянии элементы подгруппы скандия представляют собой серебристо-белые металлы с высокими температурами плавления. Металлические свойства выражены у них резче, чем у элементов главной подгруппы. Они

растворяются в разбавленных соляной, азотной и серной кислотах, а при нагревании реагируют с большинством неметаллов. По химическим свойствам скандий похож на алюминий, иттрий — на магний, а лантан — на натрий.

Оксиды элементов этой подгруппы представляют собой тугоплавкие белые вещества. Гидроксиды проявляют основные свойства, усиливающиеся в ряду Sc — Y — La. Так, соли скандия гидролизуются в значительной степени, а соли лантана практически не подвергаются гидролизу: $La(OH)_3$ — сильное основание.

В комплексных соединениях скандий проявляет координационное число 6, например, $Na_3[ScF_6]$. Координационные числа иттрия и лантана — 8, 9.

Области применения скандия ограничены из-за его дороговизны. В силу своей высокой теплостойкости, легкости, высокой прочности и химической стойкости скандий является перспективным конструкционным материалом для авиа- и ракетостроения. Металлический скандий используется в электровакуумной технике как хороший *геттер* (нераспыляющийся поглотитель газов). Металлы подгруппы скандия используются в качестве добавок к отдельным сплавам.

Оксиды иттрия и других редкоземельных металлов входят в состав керамики, обладающей высокотемпературной сверхпроводимостью (разд. 33.4). Оксиды также используются как катализаторы, люминофоры. Из оксида иттрия получается совершенно прозрачная керамика, выдерживающая нагревание до 2200 °C. Оксиды скандия и иттрия также применяются в производстве ферритов. Ферриты, содержащие иттрий, используются в слуховых приборах, в ячейках памяти счетно-решающих устройств. Изотоп иттрия $^{90}_{39}Y$ применяется в медицине.

Лантан применяется главным образом в смеси с лантаноидами.

**21.2.2. *Лантаноиды.*** К семейству лантаноидов принадлежат четырнадцать *f*-элементов, следующих в периодической системе после лантана (см. табл. 21.5).

*Таблица 21.5. Семейство лантаноидов*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 58<br>Церий<br>Ce<br>$\ldots 4f^2 5s^2 p^6 6s^2$ | 59<br>Празеодим<br>Pr<br>$\ldots 4f^3 5s^2 p^6 6s^2$ | 60<br>Неодим<br>Nd<br>$\ldots 4f^4 5s^2 p^6 6s^2$ | 61<br>Прометий<br>Pm<br>$\ldots 4f^5 5s^2 p^6 6s^2$ | 62<br>Самарий<br>Sm<br>$\ldots 4f^6 5s^2 p^6 6s^2$ |
| 63<br>Европий<br>Eu<br>$\ldots 4f^7 5s^2 p^6 6s^2$ | 64<br>Гадолиний<br>Gd<br>$\ldots 4f^7 5s^2 p^6 d^1 6s^2$ | 65<br>Тербий<br>Tb<br>$\ldots 4f^9 5s^2 p^6 6s^2$ | 66<br>Диспрозий<br>Dy<br>$\ldots 4f^{10} 5s^2 p^6 6s^2$ | 67<br>Гольмий<br>Ho<br>$\ldots 4f^{11} 5s^2 p^6 6s^2$ |
| 68<br>Эрбий<br>Er<br>$\ldots 4f^{12} 5s^2 p^6 6s^2$ | 69<br>Тулий<br>Tm<br>$\ldots 4f^{13} 5s^2 p^6 6s^2$ | 70<br>Иттербий<br>Yb<br>$\ldots 4f^{14} 5s^2 p^6 6s^2$ | 71<br>Лютеций<br>Lu<br>$\ldots 4f^{14} 5s^2 p^6 d^1 6s^2$ | |

С возрастанием порядкового номера элементов этого семейства происходит заполнение электронами третьей снаружи электронной оболочки (4*f*-подоболочки), строение же внешней, а у большинства элементов и следующей за ней оболочки остается неизменным. По этой причине все лантаноиды очень близки друг к другу по химическим свойствам.

Электроны заполняют 4*f*-, а не 5*d*-подуровень потому, что в этом случае атом обладает меньшей энергией. Однако разница в энергиях 4*f*- и 5*d*-состояний очень мала. Благодаря этому один из 4*f*-электронов (а в некоторых случаях, например, у церия, два 4*f*-электрона) легко возбуждается, переходя на 5*d*-подуровень, и становится, таким образом, валентным электроном. Поэтому в большинстве своих соединений лантаноиды имеют степень окисления +3, а не +2. Это обстоятельство объясняет близость свойств лантаноидов к свойствам элементов подгруппы скандия.



Характерные положительные степени окисления лантаноидов следующие:

| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 2 | 2 | | | | | | 2 | 2 | |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 4 | 4 | | | | | | 4 | 4 | | | | | |

В свободном состоянии лантаноиды представляют собою типичные металлы, сходные с лантаном или с иттрием. В целом плотность простых веществ лантаноидов при переходе от Ce к Lu на протяжении периода закономерно увеличивается (от 6,7 до 9,85 г/см$^3$) с увеличением массы атома. Однако плотность европия и иттербия существенно ниже плотности остальных элементов (см. два минимума верхней кривой на рис. 11.4). Это связано с тем, что атомы этих двух элементов имеют наполовину и полностью заселенные электронами 4*f*-подоболочки, обладающие повышенной устойчивостью. Поэтому 4*f*-электроны в образовании химической связи в простых веществах Eu и Yb почти не участвуют. Нет у данных элементов и 5*d*-электронов. Поэтому химическая связь обусловлена, в основном, только 6*s*-электронами и является менее прочной; атомы дальше располагаются друг от друга, а плотность простого вещества становится меньше. Оксиды лантаноидов нерастворимы в воде, но легко присоединяют воду с образованием гидроксидов. Последние лишь незначительно растворяются в воде и имеют основной характер. Соли лантаноидов по своей растворимости подобны соответствующим солям лантана или иттрия.

Прометий не имеет стабильных изотопов и в природе не обнаружен.

Вследствие очень большой близости химических свойств соединений лантаноидов, выделение их из природных смесей в чистом виде сопряжено с определенными трудностями. Однако все они получены в чистом виде.

Многие лантаноиды и их соединения нашли применение в различных областях науки и техники. Они применяются в производстве стали, чугуна и сплавов цветных металлов. При этом используется главным образом *мишметалл* — сплав лантаноидов с преобладающим содержанием церия и лантана. Добавка малых количеств редкоземельных металлов повышает качество нержавеющих, быстрорежущих, жаропрочных сталей и чугуна. При введении 0,35% мишметалла в нихром, из которого делают электроспирали электропечей и др. нагревательных приборов, срок его службы при 1000 °C возрастает в 10 раз. Добавка лантаноидов к сплавам алюминия и магния и других металлов увеличивает их прочность при высоких температурах. Европий является единственной основой для получения красного люминофора для цветных кинескопов.

Один из крупных потребителей редкоземельных металлов — стекольная промышленность. Стекло, содержащее церий, не тускнеет под действием радиоактивных излучений и применяется в атомной технике. Оксиды лантана и неодима вводят в состав многих оптических стекол. С использованием стекла, содержащего неодим, изготавливают лазеры. Небольшие добавки оксидов лантаноидов используются для обесцвечивания стекол и для придания им окраски. Так, $Nd_2O_3$ придает стеклу ярко-красный цвет, а $Pr_2O_3$ — зеленый. Оксиды лантаноидов используются также для окраски фарфора, глазури, эмали.

Радиоактивный изотоп тулия применяется для изготовления портативных генераторов рентгеновских лучей медицинского назначения.

**21.2.3. *Актиноиды.*** К семейству актиноидов принадлежат четырнадцать элементов, следующих в периодической системе после актиния (см. табл. 21.6). Как и в случае лантаноидов, у элементов семейства актиноидов происходит заполнение третьей снаружи электронной оболочки (подоболочки 5*f*); строение же внешней и, как правило, предшествующей электронных оболочек остается

неизменным. Это служит причиной близости химических свойств актиноидов. Однако различие в энергетическом состоянии электронов, занимающих $5f$- и $6d$-подуровни в атомах актиноидов, еще меньше, чем соответствующая разность энергии в атомах лантаноидов. Поэтому у первых членов семейства актиноидов $5f$-электроны легко переходят на подуровень $6d$ и могут принимать участие в

*Таблица 21.6. Семейство актиноидов*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 90<br>Торий<br>Th<br>$\ldots 5f^0 6s^2p^6d^2 7s^2$ | 91<br>Протактиний<br>Pa<br>$\ldots 5f^2 6s^2p^6d^1 7s^2$ | 92<br>Уран<br>U<br>$\ldots 5f^3 6s^2p^6d^1 7s^2$ | 93<br>Нептуний<br>Np<br>$\ldots 5f^4 6s^2p^6d^1 7s^2$ | 94<br>Плутоний<br>Pu<br>$\ldots 5f^6 6s^2p^6 7s^2$ |
| 95<br>Америций<br>Am<br>$\ldots 5f^7 6s^2p^6 7s^2$ | 96<br>Кюрий<br>Cm<br>$\ldots 5f^7 6s^2p^6d^1 7s^2$ | 97<br>Берклий<br>Bk<br>$\ldots 5f^8 6s^2p^6d^1 7s^2$ | 98<br>Калифорний<br>Cf<br>$\ldots 5f^{10} 6s^2p^6 7s^2$ | 99<br>Эйнштейний<br>Es<br>$\ldots 5f^{11} 6s^2p^6 7s^2$ |
| 100<br>Фермий<br>Fm<br>$\ldots 5f^{12} 6s^2p^6 7s^2$ | 101<br>Менделевий<br>Md<br>$\ldots 5f^{13} 6s^2p^6 7s^2$ | 102<br>Нобелий<br>No<br>$\ldots 5f^{14} 6s^2p^6 7s^2$ | 103<br>Лоуренсий<br>Lr<br>$\ldots 5f^{14} 6s^2p^6d^1 7s^2$ | |

образовании химических связей. В результате от тория до урана наиболее характерная степень окисления элементов возрастает от +4 до +6. При дальнейшем продвижении по ряду актиноидов происходит энергетическая стабилизация $5f$-состояния, а возбуждение электронов на $6d$-подуровень требует большей затраты энергии. Вследствие этого от урана до кюрия наиболее характерная степень окисления элементов понижается от +6 до +3 (хотя для нептуния и плутония получены соединения со степенью окисления этих элементов +6 и +7). Берклий и следующие за ним элементы в своих соединениях обычно находятся в степени окисления +3:

| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | | | | | | |
| | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | | | | | | | |
| | | 6 | 6 | 6 | 6 | | | | | | | | |
| | | | 7 | 7 | | | | | | | | | |

Все актиноиды радиоактивны. Торий, протактиний и уран встречаются в природе, так как у них имеются изотопы с большим периодом полураспада. В ничтожных количествах находятся в природе нептуний и плутоний. Остальные актиноиды получены искусственным путем.

Несмотря на неустойчивость атомов актиноидов, первые семь элементов этого семейства получаются в значительных количествах в свободном состоянии и в виде различных соединений — оксидов, галогенидов и др.

Гидроксиды актиноидов $Э(OH)_3$ имеют основной характер. Отвечающие им соли по своей растворимости сходны с соответствующими солями лантаноидов.

*Торий* содержится в земной коре в количестве около $10^{-3}\%$ (масс.). Его минералы всегда сопутствуют редкоземельным элементам, урану и некоторым другим металлам. Важнейший промышленный источник тория — минерал *монацит*.

В свободном состоянии торий — серебристо-белый тугоплавкий пластичный металл. Степень окисления тория в соединениях обычно равна +4, важнейший его оксид — $ThO_2$.

Торий применяется в ядерной технике. Под действием нейтронов природный торий, состоящий почти нацело из изотопа $^{232}_{90}Th$, превращается в изотоп урана $^{233}_{92}U$, который служит ядерным горючим. Кроме того, торий применяется как



легирующий компонент ряда сплавов. В частности, сплавы на основе магния, содержащие торий, цинк, цирконий и марганец, отличаются малой плотностью, высокой прочностью и химической стойкостью при высоких температурах.

*Уран* открыт в 1789 г., но в чистом виде (металл серо-стального цвета) выделен только в 1841 г. Содержание его в земной коре оценивается в $3 \cdot 10^{-4}\%$ (масс.), что соответствует общему количеству $1{,}3 \cdot 10^{14}$ т металла. Природные соединения урана многообразны; важнейшими минералами являются *уранинит* (диоксид урана $UO_2$), *настуран* (фаза переменного состава $UO_{2,0-2,6}$) и *карнотит* (уранил-ванадат калия $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$). Руды урана обычно содержат не более 0,5% полезного минерала.

Природный уран состоит из трех радиоактивных изотопов: $^{238}_{92}U$ (около 99,3%), $^{235}_{92}U$ (около 0,7%) и $^{234}_{92}U$ (около 0,005%). Периоды полураспада их соответственно равны $4{,}5 \cdot 10^9$ лет, $7 \cdot 10^8$ лет и $2{,}5 \cdot 10^5$ лет.

Важнейшее свойство урана состоит в том, что ядра некоторых его изотопов способны к делению при захвате нейтронов; при этом выделяется громадное количество энергии. Это свойство урана используется в ядерных реакторах, служащих источниками энергии, а также лежит в основе действия атомной бомбы. Непосредственно для получения ядерной энергии применяются изотопы $^{235}_{92}U$ и $^{233}_{92}U$. Из них $^{235}_{92}U$ применяется в виде природного урана, обогащенного этим изотопом. Важнейший метод обогащения (или выделения) изотопа основан на различии в скорости диффузии газообразных соединений изотопов через пористые перегородки. В качестве газообразного соединения урана используют его *гексафторид* $UF_6$ (температура сублимации 56,5 °C). Из изотопа $^{238}_{92}U$ получают изотоп плутония $^{239}_{94}Pu$, который также может использоваться в ядерных реакторах и в атомной бомбе.

Уран образует довольно большое число соединений. Наиболее характерными из них являются соединения урана (VI).

*Триоксид урана, или урановый ангидрид*, $UO_3$ (оранжевый порошок) имеет характер амфотерного оксида. При растворении его в кислотах образуются соли (например, $UO_2Cl_2$), в которых катионом является ион $UO_2^{2+}$, называемый *уранилом*.

Соли уранила обычно окрашены в желтовато-зеленый цвет и хорошо растворимы в воде. При действии щелочей на растворы солей уранила получаются соли *урановой кислоты* $H_2UO_4$ — *уранаты* и *диурановой кислоты* $H_2U_2O_7$ — *диуранаты*, например, уранат натрия $Na_2UO_4$ и диуранат натрия $Na_2U_2O_7$. Диуранат натрия применяется для получения уранового стекла, флуоресцирующего желтовато-зеленым светом.

Глава 22

# ЧЕТВЕРТАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

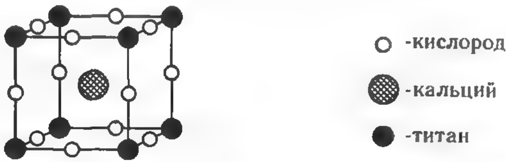
В четвертую побочную подгруппу входят элементы: *титан, цирконий, гафний* и искусственно полученный *дубний*. Металлические свойства выражены у этих элементов сильнее, чем у металлов главной подгруппы четвертой группы — олова и свинца. Атомы элементов данной подгруппы — подгруппы титана имеют в наружной электронной оболочке по два электрона, а во второй снаружи оболочке — по 10 электронов, из которых два — на *d*-подуровне. Поэтому наиболее характерная степень окисления металлов подгруппы титана равна +4. В свободном состоянии титан и его аналоги — типичные металлы, по внешнему виду похожие на сталь. Все они тугоплавки, устойчивы по отношению к воздуху и воде.

## 22.1. Титан (Titanium)

Титан очень распространен в природе; его содержание в земной коре составляет 0,6% (масс.), т. е. выше, чем содержание таких широко используемых в технике металлов, как медь, свинец и цинк.

Минералы, содержащие титан, находятся в природе повсеместно. Важнейшими из них являются: *титаномагнетиты* $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, *ильменит* $FeTiO_3$, *сфен* $CaTiSiO_5$, *рутил* $TiO_2$, *перовскит* $CaTiO_3$. В России месторождения титановых руд находятся на Урале.

Минерал перовскит $CaTiO_3$ в зависимости от вида примесей бывает серовато-черного, красновато-бурого, оранжево-желтого или светло-желтого цвета. Элементарная ячейка кристаллической решетки перовскита является кубической и имеет вид:




Структурой такой симметрии обладают многие практически важные соединения, поэтому для характеристики кристаллической структуры их называют *перовскитоподобными*.

При промышленном получении титана руду или концентрат переводят в диоксид титана $TiO_2$, который затем подвергают хлорированию. Однако даже при 800—1000 °C хлорирование протекает медленно. С достаточной для практических целей скоростью оно происходит в присутствии углерода, связывающего кислород в основном в CO:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C = TiCl_4 + 2CO\,.$$

Получающийся хлорид титана (IV) восстанавливают магнием

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2\,,$$





а образующуюся смесь подвергают нагреванию в вакууме. При этом магний и его хлорид испаряются и осаждаются в конденсаторе. Остаток — губчатый титан — переплавляют, получая компактный ковкий металл.

Примеси кислорода, азота, углерода резко ухудшают механические свойства титана, а при большом содержании превращают его в хрупкий материал, непригодный для практического использования. Поскольку при высоких температурах титан реагирует с названными неметаллами, его восстановление проводят в герметичной аппаратуре в атмосфере аргона, а очистку и переплавку — в высоком вакууме.

Для получения небольших количеств титана высокой чистоты применяют иодидный метод (см. разд. 11.3.4).

Металлический титан плавится при 1665 °C; плотность его равна 4,505 г/см$^3$. Титан — довольно активный металл: стандартный электродный потенциал системы $Ti|Ti^{2+}$ равен −1,63 В. Однако благодаря образованию на поверхности металла плотной защитной пленки титан обладает исключительно высокой стойкостью против коррозии, превышающей стойкость нержавеющей стали. Он не окисляется на воздухе, в морской воде и не изменяется в ряде агрессивных химических сред, в частности в разбавленной и концентрированной азотной кислоте и даже в царской водке.

Благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии титан — прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры. Но главное свойство титана, способствующее все большему его применению в современной технике, — высокая жаростойкость как самого титана, так и его сплавов с алюминием и другими металлами. Кроме того, эти сплавы обладают жаропрочностью — способностью сохранять высокие механические свойства при повышенных температурах. Все это делает сплавы титана весьма ценными материалами для самолето- и ракетостроения.

Титан лишь немного тяжелее алюминия, но в 3 раза прочнее его. Это открывает перспективы применения титана в различных областях машиностроения. Достаточно указать, что использования деталей из титана и его сплавов в двигателях внутреннего сгорания позволяет снизить массу этих двигателей примерно на 30%. Из титана изготавливают протезы костей, арматуру искусственных сердечных клапанов.

Широкие возможности применения титана в технике вызвали бурное развитие его производства.

При высокой температуре титан соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом и другими элементами. На этом основано применение сплавов титана с железом (*ферротитана*) в качестве добавки к стали. Титан соединяется с находящимися в расплавленной стали азотом и кислородом и этим предотвращает выделение последних при затвердевании стали — литье получается однородным и не содержит пустот.

Соединяясь с углеродом, титан образует карбид. Из карбидов титана и вольфрама с добавкой кобальта получают сплавы, по твердости приближающиеся к алмазу.

При обычных условиях, в связи с наличием на его поверхности защитной пленки $TiO_2$, титан малоактивен. В азотной кислоте титан пассивируется, но в хлороводородной кислоте он растворяется:

$$2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2\,.$$

В водном растворе хлорид титана (III) находится в виде комплекса $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$. Концентрированной серной кислотой титан окисляется до сульфата титана (IV). Также соли титана (IV) получаются при окислении солей

титана (III) в водных растворах кислородом воздуха, например:

$$4TiCl_3 + O_2 + 2H_2O = 4TiOCl_2 + 4HCl.$$

Все растворимые соли титана (IV) в водных растворах подвергаются глубокому гидролизу. При этом получаются разнообразные многоядерные комплексы, содержащие титаноксановые группы Ti — O — Ti. Для солей титана (II) и титана (III) известны реакции диспропорционирования:

$$2TiCl_3 = TiCl_2 + TiCl_4;$$

$$2TiCl_2 = Ti + TiCl_4.$$

*Диоксид титана* $TiO_2$ — белое тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде и разбавленных кислотах. Это — амфотерный оксид, но как основные, так и кислотные свойства выражены у него слабо.

Применяется $TiO_2$ в качестве катализатора в органическом синтезе, при изготовлении тугоплавких стекол, глазури, эмали, жароупорной лабораторной посуды, а также для приготовления белой масляной краски (*титановые белила*). Титановые белила обладают кроющей способностью в 2 раза выше таковой широко распространенных цинковых белил. Получающееся покрытие при этом обладает высокой прочностью, кислотостойкостью, светостойкостью, не темнеет в присутствии сероводорода, не ядовито. Поэтому $TiO_2$ используют в качестве пигмента при изготовлении пластмасс, эмалей; добавляют в керамику.

Сплавлением $TiO_2$ с $BaCO_3$ получают *титанат бария* $BaTiO_3$ — вещество, по электрическим свойствам относящееся к сегнетоэлектрикам (см. разд. 33.1). Эта соль имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость при температурах, близких к нормальной, кроме того, обладает способностью деформироваться под действием электрического поля. Кристаллы титаната бария применяются в электрических конденсаторах высокой емкости и малых размеров, в ультразвуковой аппаратуре, в звукоснимателях, в гидроакустических устройствах. *Тетрахлорид титана* $TiCl_4$ — эффективный катализатор полимеризации этилена. Соли титана применяют как протравители тканей и кожи.

## 22.2. Цирконий (Zirconium). Гафний (Hafnium)

*Цирконий* довольно распространенный элемент: содержание его в земной коре составляет 0,025% (масс.). Однако цирконий очень распылен и сколько-нибудь значительные скопления его встречаются редко.

В свободном состоянии цирконий представляет собой блестящий металл плотностью 6,45 г/см$^3$, плавящийся при 1855 °C. Не содержащий примесей цирконий очень пластичен и легко поддается холодной и горячей обработке. Как и у титана, механические свойства циркония резко ухудшаются при содержании в нем примесей неметаллов, особенно кислорода.

Одно из наиболее ценных свойств металлического циркония — его высокая стойкость против коррозии в различных средах. Так, он не растворяется в хлороводородной, азотной кислотах и в щелочах.

Цирконий почти не захватывает медленные (тепловые) нейтроны. Это его свойство в сочетании с высокой стойкостью против коррозии и механической прочностью при повышенных температурах делает цирконий и сплавы на его основе одним из главных конструкционных материалов для энергетических атомных реакторов. К важнейшим сплавам циркония относятся *циркаллои* — сплавы, содержащие небольшие количества олова, железа, хрома и никеля.

При производстве стали присадки циркония служат для удаления из нее кислорода, азота, серы. Кроме того, цирконий используется в качестве легирующего компонента некоторых броневых, нержавеющих и жаропрочных сталей.



Добавка циркония к меди значительно повышает ее прочность, почти не снижая электрическую проводимость. Сплав на основе магния с добавкой 4–5% цинка и 0,6—7% циркония вдвое прочнее чистого магния и не теряет прочности при 200 °C. Качество алюминиевых сплавов также значительно повышается при добавлении к ним циркония.

*Диоксид циркония* $ZrO_2$ обладает высокой температурой плавления (около 2700 °C), крайне малым коэффициентом термическою расширения и стойкостью к химическим воздействиям. Он применяется для изготовления различных огнеупорных изделий, например тиглей. В стекольной промышленности $ZrO_2$ используется в производстве тугоплавких стекол, в керамической — при получении эмалей и глазурей.

*Карбид циркония* ZrC ввиду его большой твердости применяют в качестве шлифовального материала, а также для замены алмазов при резке стекла.

*Гафний* не имеет собственных минералов и в природе обычно сопутствует цирконию. По химическим свойствам он весьма сходен с цирконием, но отличается от него способностью интенсивно захватывать нейтроны, благодаря чему этот элемент используется в регулирующих и защитных устройствах атомных реакторов. При этом применяют как металлический гафний, так и некоторые его соединения, например, диоксид гафния $HfO_2$; последний применяется также при изготовлении оптических стекол с высоким показателем преломления. Карбид HfC используют для изготовления высокоогнеупорных изделий.

Глава 23

# ПЯТАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

К пятой побочной подгруппе (подгруппе ванадия) относятся элементы: *ванадий, ниобий, тантал* и искусственно полученный *жолиотий*. Имея на внешней электронной оболочке атома два или один электрон, эти элементы отличаются от элементов главной подгруппы (азота, фосфора и др.) преобладанием металлических свойств. Но производные элементов обеих подгрупп в высшей степени окисления имеют значительное сходство.

Для ванадия и его аналогов наиболее типичны соединения, в которых их степень окисления равна +5. Их высшие оксиды проявляют свойства кислотных оксидов и образуют соответственно ванадиевую, ниобиевую и танталовую кислоты, которым отвечает ряд солей. Низшие оксиды обладают основными свойствами.

В свободном состоянии ванадий, ниобий и тантал весьма стойки к химическим воздействиям и обладают высокими температурами плавления. Эти металлы, вместе с хромом, молибденом, вольфрамом, рением, а также рутением, родием, осмием и иридием, относятся к тугоплавким металлам.

Тугоплавкие металлы в чистом виде и в виде сплавов получили в последнее время исключительное значение в ряде отраслей новой техники.

## 23.1. Ванадий (Vanadium)

Соединения ванадия широко распространены в природе, но они очень рассеяны и не образуют сколько-нибудь значительных скоплений; общее содержание ванадия в земной коре оценивается в 0,0015% (масс.).

В России главным источником получения ванадия служат железные и полиметаллические руды, содержащие небольшие количества ванадия. Обычно из руд получают или сплав ванадия с железом, так называемый *феррованадий*, или ванадиевый ангидрид $V_2O_5$. Чистый металл получают из его соединений: кальцийтермическим восстановлением $V_2O_5$, магнийтермическим восстановлением $VCl_3$, термической диссоциацией $VI_2$.

Чистый ванадий — голубовато-серый ковкий металл, плотностью 5,96 г/см$^3$, плавящийся при температуре около 1900 °C. Как и у титана, пластические свойства ванадия резко ухудшаются при наличии в нем примесей кислорода, азота, водорода. Эти примеси одновременно повышают твердость и хрупкость ванадия.

При нагревании на воздухе ванадий покрывается пленкой оксидов ванадия различной степени окисления. В конечном итоге ванадий сгорает с образованием красного оксида ванадия (V). В химических реакциях ванадий образует соединения V (II), V (III), V (IV) и V (V). Соединения ванадия (II) неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха.

Ванадий отличается высокой химической устойчивостью в воде, в морской воде, в растворах щелочей. Он растворяется в плавиковой кислоте, в концентрированных азотной и серной кислотах, в царской водке:





$$2V + 6HF = 2VF_3 + 3H_2\,;$$
$$V + 3H_2SO_{4(\text{конц})} = VOSO_4 + 2SO_2 + 3H_2O\,;$$
$$V + 6HNO_{3(\text{конц})} = VO_2NO_3 + 5NO_2 + 3H_2O\,;$$
$$3V + 5HNO_{3(\text{конц})} + 3HCl = 3VO_2Cl + 5NO + 4H_2O\,.$$

В данных реакциях ванадий окисляется до V (III), V (IV), V (V) и V (V), соответственно.

Ванадий в основном используют в качестве добавки к сталям. Сталь, содержащая всего 0,1—0,3% ванадия, отличается большой прочностью, упругостью и нечувствительностью к толчкам и ударам, что собенно важно, например, для автомобильных осей, которые все время подвергаются сотрясению. Как правило, ванадий вводят в сталь в комбинации с другими легирующими элементами: хромом, никелем, вольфрамом, молибденом. Наиболее широкое применение ванадий нашел в производстве инструментальных и конструкционных сталей (см. разд. 32.1.4). При ковке ванадий, введенный в сталь, активно реагирует с содержащимся в ней кислородом и азотом, например:

$$4V + 3O_2 = 2V_2O_3\,,$$
$$V_2O_3 + FeO = FeV_2O_4\,.$$

Продукты реакций всплывают на поверхность металла и удаляются в виде шлака. Удаление газов упрочняет структуру стали. Ванадий также взаимодействует с растворенным в стали углеродом, образуя твердые и жаропрочные карбиды. Карбиды, распределяясь в железе, препятствуют образованию крупных кристаллов; сталь получается мелкозернистой, твердой и ковкой с повышенной упругостью.

Ванадий применяется также для легирования чугуна.

Ванадий образует четыре оксида: $VO$, $V_2O_3$, $VO_2$ и $V_2O_5$. Высший оксид $V_2O_5$ обладает ясно выраженным кислотным характером, диоксид $VO_2$ амфотерен; оба низших оксида проявляют только основные свойства. Наибольшее значение имеют $V_2O_5$ и его производные.

*Оксид ванадия* (V) или *ванадиевый ангидрид*, $V_2O_5$ — вещество оранжевого цвета, легко растворимое в щелочах с образованием солей *метаванадиевой кислоты* $HVO_3$, называемых *ванадатами*.

Ванадиевый ангидрид и ванадаты применяются в химической промышленности в качестве катализаторов при контактном способе получения серной кислоты и при некоторых органических синтезах. Соединения ванадия используются также в стекольной промышленности, в медицине, в фотографии.

## 23.2. Ниобий (Niobium). Тантал (Tantalum)

В земной коре ниобия содержится 0,002, а тантала 0,0002% (масс.). Оба элемента во многом сходны с ванадием. В свободном состоянии они представляют собой тугоплавкие металлы, твердые, но не хрупкие, хорошо поддающиеся механической обработке. Плотность ниобия 8,57 г/см$^3$, тантала 16,6 г/см$^3$; температуры плавления соответственно 2500 °C и 3000 °C.

Оба металла, в особенности тантал, устойчивы во многих агрессивных средах. На них не действуют соляная, серная, азотная, хлорная кислоты и царская водка, так как на поверхности этих металлов образуется тонкая, но очень прочная и химически стойкая оксидная пленка. У тантала, например, эта пленка представляет собой оксид тантала (V) $Ta_2O_5$. Поэтому на тантал действуют только такие реагенты, которые способны взаимодействовать с этим оксидом или

проникать сквозь него. К подобным реагентам относятся фтор, фтороводород и плавиковая кислота, расплавы щелочей в присутствии кислорода:

$$4Ta + 5O_2 + 12KOH = \underset{\text{танталат калия}}{4K_3TaO_4} + 6H_2O\,.$$

Тантал реагирует с «адской смесью» — смесью фтороводородной и азотной кислот:

$$3Ta + 21HF + 5HNO_3 = \underset{\text{гептафторотантало-вая (V) кислота}}{3H_2[TaF_7]} + 5NO + 10H_2O\,.$$

Ниобий — один из основных компонентов многих жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Особенно большое значение имеют жаропрочные сплавы ниобия, которые применяются в производстве газовых турбин, реактивных двигателей, ракет. Ниобий вводят также в нержавеющие стали. Он резко улучшает их механические свойства и сопротивляемость коррозии. Стали, содержащие от 1 до 4 % ниобия, отличаются высокой жаропрочностью и используются как материал для изготовления котлов высокого давления. Сталь с добавкой ниобия — превосходный материал для электросварки стальных конструкций: ее применение обеспечивает необычайную прочность сварных швов.

Наиболее важные области применения тантала — электронная техника и машиностроение. В электронике он применяется для изготовления емких и надежных электролитических конденсаторов, анодов мощных ламп, сеток. В химическом аппаратостроении из него изготовляют детали аппаратов, применяемых в производстве кислот. Тантал используется для изготовления сверхжаропрочных сталей, применяемых в промышленности и космической технике. В танталовых тиглях плавят металлы, например, редкоземельные. Из него изготовляют нагреватели высокотемпературных печей. Благодаря тому, что тантал не взаимодействует с живыми тканями организма человека и не вредит им, он применяется в хирургии для скрепления костей при переломах. Танталовыми нитями сшивают нервные волокна.

Во многих областях применения тантала с ним конкурируют его сплавы с ниобием. Это дает большой экономический эффект, потому что ниобий дешевле тантала.

Карбиды ниобия и тантала отличаются исключительной твердостью и применяются в металлообрабатывающей промышленности для изготовления режущего инструмента. Карбиды NbC, TaC также используют для изготовления высокоогнеупорных изделий ($t_{пл} \simeq 3900\,°C$).

Глава 24

# ШЕСТАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

Шестую побочную подгруппу (подгруппу хрома) образуют металлы: *хром, молибден, вольфрам* и искусственно полученный *резерфордий*.

Внешняя электронная оболочка атомов элементов подгруппы хрома содержит один или два электрона, что обусловливает металлический характер этих элементов и их отличие от элементов главной подгруппы. Вместе с тем их максимальная степень окисления равна +6, так как, помимо наружных электронов, в образовании связей может участвовать еще соответствующее число электронов из недостроенной предпоследней оболочки.

Для хрома и его аналогов наиболее типичны производные высшей степени окисления, во многом сходные с соответствующими соединениями серы. Соединения хрома (VI) отличаются неустойчивостью в растворах и являются сильными окислителями. При этом они чаще всего восстанавливаются до анионных или катионных комплексов хрома (III). Хотя хром располагается в четной группе, наиболее устойчивой его степенью окисления является +3. Это связано с тем, что соединения хрома (III) являются, как правило, комплексными с координационным числом 6 и октаэдрической пространственной конфигурацией расположения лигандов. В этом случае три $3d$-электрона иона $Cr^{3+}$ равномерно заселяют трижды вырожденные несвязывающие МО комплекса (см. рис. 13.5 *д*). Возникающая стабилизация системы за счет суммарного спина $3 \cdot 1/2 = 3/2$ (по правилу Хунда) в этом случае больше, чем если бы степень окисления хрома была +2, +4 и т. д.

## 24.1. Хром (Chromium)

Хром содержится в земной коре в количестве 0,02% (масс.). В природе он встречается главным образом в виде *хромистого железняка* $FeO \cdot Cr_2O_3$, богатые месторождения которого у нас имеются на Урале.

При восстановлении хромистого железняка углем получается сплав хрома с железом — *феррохром*, который непосредственно используется в металлургической промышленности при производстве хромистых сталей. Для получения чистого хрома сначала получают оксид хрома (III), а затем восстанавливают его алюминотермическим способом.

Хром представляет собой твердый блестящий металл, плавящийся при 1890 °С: плотность его 7,19 г/см$^3$. При комнатной температуре хром стоек и к воде, и к воздуху. Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют хром с выделением водорода. В холодной концентрированной азотной кислоте хром нерастворим и после обработки ею становится пассивным.

Металлический хром используется для хромирования, а также в качестве одного из важнейших компонентов легированных сталей. Введение хрома в сталь повышает ее устойчивость против коррозии как в водных средах при обычных температурах, так и в газах при повышенных температурах. Кроме того, хроми-

стые стали обладают повышенной твердостью. Хром входит в состав нержавеющих кислотоупорных, жаропрочных сталей (см. также разд. 32.1.4).

Хром образует три оксида: *оксид хрома* (II) $CrO$, имеющий основной характер, *оксид хрома* (III) $Cr_2O_3$, проявляющий амфотерные свойства, и *оксид хрома* (VI), или *хромовый ангидрид*, $CrO_3$ — кислотный оксид. Соответственно этим трем оксидам известны и три ряда соединений хрома.

**Соединения хрома (II).** При растворении хрома в соляной кислоте получается раствор голубого цвета, содержащий *хлорид хрома* (II) $CrCl_2$. Если к этому раствору прилить щелочи, то выпадает желтый осадок — *гидроксид хрома* (II) $Cr(OH)_2$. Соединения хрома (II) неустойчивы и быстро окисляются кислородом воздуха в соединения хрома (III).

**Соединения хрома (III).** Оксид хрома (III) $Cr_2O_3$ представляет собой тугоплавкое вещество зеленого цвета, применяемое под названием *зеленого крона* для приготовления клеевой и масляной красок. При сплавлении с силикатами оксид хрома (III) окрашивает их в зеленый цвет и поэтому служит для окраски стекла и фарфора. $Cr_2O_3$ входит также в состав полирующих средств.

*Гидроксид хрома* (III) $Cr(OH)_3$ выпадает в виде синевато-серого осадка при действии щелочей на соли хрома (III):

$$Cr^{3+} + OH^- = Cr(OH)_3\downarrow .$$

Подобно гидроксидам алюминия и цинка, он имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах с образованием солей хрома (III), а в щелочах — с образованием изумрудно-зеленых растворов гидроксохроматов (III) (иначе их называют хромитами), например:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

или

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}.$$

Хромиты, полученные сплавлением $Cr_2O_3$ с оксидами других металлов и известные главным образом для двухвалентных металлов, имеют состав, отвечающий формуле $Me(CrO_2)_2$, и представляют собой соли *метахромовой* (III) *кислоты* (иначе — *метахромистой кислоты*) $HCrO_2$. К ним относится и природный хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$.

Из солей хрома (III) самой распространенной является двойная соль хрома и калия — *хромокалиевые квасцы* $KCr(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$, образующие сине-фиолетовые кристаллы. Хромокалиевые квасцы применяются в кожевенной промышленности для дубления кож и в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении.

Соли хрома (III) во многом похожи на соли алюминия. В водных растворах они сильно гидролизованы и легко превращаются в основные соли. Со слабыми кислотами хром (III), подобно алюминию, солей не образует.

Растворы солей хрома (III) обычно имеют сине-фиолетовый цвет, но при нагревании становятся зелеными, а спустя некоторое время после охлаждения снова приобретают прежнюю окраску. Это изменение окраски объясняется образованием изомерных гидратов солей, представляющих собой комплексные соединения, в которых все или часть молекул воды координационно связаны во внутренней сфере комплекса. В некоторых случаях такие гидраты удалось выделить в твердом виде. Так, кристаллогидрат хлорида хрома (III) $CrCl_3{\cdot}6H_2O$ известен в трех изомерных формах: в виде сине-фиолетовых, темно-зеленых и светло-зеленых кристаллов одинакового состава. Строение этих изомеров можно установить на основании различного отношения их свежеприготовленных растворов к нитрату серебра. При действии последнего на раствор сине-фиолетового гидрата осаждается весь хлор; из раствора темно-зеленого гидрата



осаждается ²/₃ хлора, а из раствора светло-зеленого гидрата — только ¹/₃ хлора. Принимая во внимание эти данные, а также координационное число хрома, равное шести, строение рассматриваемых кристаллогидратов можно выразить следующими формулами:

| $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ | $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ | $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ |
|---|---|---|
| сине-фиолетовый | темно-зеленый | светло-зеленый |

Таким образом, изомерия гидратов хлорида хрома (III) обусловлена различным распределением одних и тех же групп ($H_2O$ и $Cl^-$) между внутренней и внешней координационными сферами и может служить примером гидратной изомерии (разд. 13.6).

**Соединения хрома (VI).** Важнейшими соединениями хрома (VI) являются *триоксид хрома*, или *хромовый ангидрид*, $CrO_3$ и соли отвечающих ему кислот — *хромовой* $H_2CrO_4$ и *дихромовой* $H_2Cr_2O_7$. Обе кислоты существуют только в водном растворе и при попытках выделить их из раствора распадаются на хромовый ангидрид и воду; но соли их достаточно стойки. Соли хромовой кислоты называются *хроматами*, а дихромовой — *дихроматами*.

Почти все хроматы имеют желтую окраску. Некоторые из них применяются в качестве красок. Например, нерастворимый в воде *хромат свинца* $PbCrO_4$, под названием *желтый крон*, служит для приготовления желтой масляной краски.

При подкислении раствора какого-нибудь хромата, например хромата калия $K_2CrO_4$, чисто-желтая окраска раствора сменяется на оранжевую вследствие перехода ионов $CrO_4^{2-}$ в ионы $Cr_2O_7^{2-}$. Из полученного раствора может быть выделена соль дихромовой кислоты — дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ — в виде оранжево-красных кристаллов. Реакция превращения хромата в дихромат выражается уравнением:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O .$$

Реакция обратима. Это значит, что при растворении дихромата в воде всегда образуется некоторое, хотя и незначительное, количество ионов $H^+$ и $CrO_4^{2-}$; поэтому раствор дихромата имеет кислую реакцию. Если к раствору дихромата прибавлять щелочь, то гидроксид-ионы будут связывать находящиеся в растворе ионы водорода, равновесие смещается влево и в результате дихромат превращается в хромат. Таким образом, в присутствии избытка гидроксид-ионов в растворе практически существуют только ионы $CrO_4^{2-}$, т. е. хромат, а при избытке ионов водорода — ионы $Cr_2O_7^{2-}$, т. е. дихромат.

Хроматы щелочных металлов получаются путем окисления соединений хрома (III) в присутствии щелочи. Так, при действии брома на раствор хромита калия образуется хромат калия:

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O .$$

О происходящем окислении можно судить по тому, что изумрудно-зеленая окраска раствора хромита переходит в ярко-желтую.

Хроматы могут быть получены также сплавлением $Cr_2O_3$ с щелочью в присутствии какого-нибудь окислителя, например хлората калия:

$$Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2H_2O .$$

Хроматы и дихроматы — сильные окислители. Поэтому ими широко пользуются для окисления различных веществ. Окисление проводится в кислом растворе и обычно сопровождается резким изменением окраски (дихроматы окрашены в оранжевый цвет, а соли хрома (III) — в зеленый или зеленовато-фиолетовый).

Мы видели, что в кислых и в щелочных растворах соединения хрома (III) и хрома (VI) существуют в разных формах: в кислой среде в виде ионов $Cr^{3+}$ или $Cr_2O_7^{2-}$, а в щелочной — в виде ионов $[Cr(OH)_6]^{3-}$ или $CrO_4^{2-}$. Поэтому

взаимопревращение соединений хрома (III) и хрома (VI) протекает по-разному в зависимости от реакции раствора. В кислой среде устанавливается равновесие

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

а в щелочной

$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^- - 3e^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4H_2O.$$

Однако и в кислой, и в щелочной среде окисление хрома (III) приводит к уменьшению pH раствора; обратный же процесс — восстановление хрома (VI) — сопровождается увеличением pH. Поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье, при повышении кислотности среды равновесие смещается в направлении восстановления хрома (VI), а при уменьшении кислотности — в направлении окисления хрома (III). Иначе говоря, окислительные свойства соединений хрома (VI) наиболее сильно выражены в кислой среде, а восстановительные свойства соединений хрома (III) — в щелочной. Именно поэтому, как указывалось выше, окисление хромитов в хроматы осуществляют в присутствии щелочи, а соединения хрома (VI) применяют в качестве окислителей в кислых растворах.

Приведем несколько примеров окислительно-восстановительных реакций, протекающих при участии дихроматов.

1. При пропускании сероводорода через подкисленный серной кислотой раствор дихромата оранжевая окраска раствора переходит в зеленую и одновременно жидкость становится мутной вследствие выделения серы:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

2. При действии концентрированной соляной кислоты на дихромат калия выделяется хлор и получается зеленый раствор, содержащий хлорид хрома (III):

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O.$$

3. Если пропускать диоксид серы через концентрированный раствор дихромата калия, содержащий достаточное количество серной кислоты, то образуются эквимолекулярные количества сульфатов калия и хрома (III):

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_2 + K_2SO_4 + H_2O.$$

При выпаривании раствора из него выделяются хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$. Этой реакцией пользуются для получения хромокалиевых квасцов в промышленности.

Наиболее важными из дихроматов являются дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7{\cdot}2H_2O$, образующие оранжево-красные кристаллы. Обе соли, известные также под названием *хромпиков*, широко применяются в качестве окислителей при производстве многих органических соединений, в кожевенной промышленности при дублении кож, в спичечной и текстильной промышленности. Смесь концентрированной серной кислоты с водным раствором дихромата калия или натрия под названием «хромовой смеси» часто применяется для энергичного окисления и для очистки химической посуды. *Все соли хромовых кислот ядовиты.*

*Триоксид хрома*, или *хромовый ангидрид*, $CrO_3$ выпадает в виде темно-красных игольчатых кристаллов при действии концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор дихромата калия или натрия:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O.$$

Хромовый ангидрид принадлежит к числу наиболее сильных окислителей. Например, этиловый спирт при соприкосновении с ним воспламеняется. Производя окисление, хромовый ангидрид превращается в оксид хрома (III) $Cr_2O_3$.



Хромовый ангидрид легко растворяется в воде с образованием хромовой и дихромовой кислот.

## 24.2. Молибден (Molibdenium)

Главным природным соединением молибдена является *молибденит* или *молибденовый блеск*: $MoS_2$ — минерал, очень похожий по внешнему виду на графит и долгое время считавшийся таковым. В 1778 г. Шееле показал, что при обработке молибденового блеска азотной кислотой получается белый остаток, обладающий свойствами кислоты. Шееле назвал его молибденовой кислотой и сделал заключение, что сам минерал представляет собой сульфид нового элемента. Пять лет спустя этот элемент был получен в свободном состоянии путем прокаливания молибденовой кислоты с древесным углем.

Общее содержание молибдена в земной коре составляет 0,001% (масс.). Большие запасы молибдена содержатся в сульфидных медных рудах.

Для получения металлического молибдена из молибденового блеска последний переводят обжигом в $MoO_3$, из которого металл восстанавливают водородом. При этом молибден получается в виде порошка.

Компактный молибден получают главным образом методом порошковой металлургии. Этот способ состоит из прессования порошка в заготовку и спекания заготовки. При прессовании порошка из него получают заготовки — тела определенной формы, обычно — бруски (штабики). Штабики молибдена получают в стальных пресс-формах при давлении до 300 МПа. Спекание штабиков в атмосфере водорода проводят в две стадии. Первая из них — предварительное спекание — проводится при 1100—1200 °С и имеет целью повысить прочность и электрическую проводимость штабиков. Вторая стадия — высокотемпературное спекание — осуществляется пропусканием электрического тока, постепенно нагревающего штабики до 2200—2400 °С. При этом получается компактный металл. Спеченные штабики поступают на механическую обработку — ковку, протяжку.

Для получения крупных заготовок молибдена применяют дуговую плавку, позволяющую получать слитки массой до 2000 кг. Плавку в дуговых печах ведут в вакууме. Между катодом (пакет спеченных штабиков молибдена) и анодом (охлаждаемый медный тигель) зажигают дугу. Металл катода плавится и собирается в тигле. Вследствие высокой теплопроводности меди и быстрого отвода теплоты молибден затвердевает.

Для получения особо чистого молибдена и других тугоплавких металлов применяется плавка в электронном пучке (электронно-лучевая плавка). Нагревание металла электронным пучком основано на превращении в теплоту большей части кинетической энергии электронов при их столкновении с поверхностью металла. Установка для электронно-лучевой плавки состоит из электронной пушки, создающей управляемый поток электронов, и плавильной камеры. Плавку ведут в высоком вакууме, что обеспечивает удаление примесей, испаряющихся при температуре плавки (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni и др.). Кроме того, высокое разрежение необходимо для предотвращения столкновения электронов с молекулами воздуха, что приводило бы к потере электронами энергии. После электронно-лучевой плавки чистота молибдена повышается до 99,9%.

Кроме компактных тугоплавких металлов методами порошковой металлургии получают ряд других материалов. Важнейшими из них являются карбидные твердые сплавы, ферриты, пористые материалы, керметы.

К изделиям из пористых материалов относятся пористые подшипники и металлические фильтры. Пористые подшипники изготовляют спеканием порошков бронзы и графита. Поры таких подшипников пропитывают смазочным материалом, что дает

возможность использовать их в условиях затрудненной смазки и при опасности загрязнения продукции (например, в пищевой или текстильной промышленности). Металлические фильтры изготовляют спеканием порошков меди, никеля, нержавеющей стали. Они служат для очистки различных жидкостей, масел, жидкого топлива, обладают длительным сроком службы, устойчивы при повышенных температурах и могут быть изготовлены в широком диапазоне пористости.

*Керметы*, или керамикометаллические материалы, получают спеканием смесей порошков металлов и неметаллических компонентов — тугоплавких оксидов, карбидов, боридов и др. В качестве металлической составляющей используют, главным образом, металлы подгрупп хрома и железа. Эти материалы сочетают в себе тугоплавкость, твердость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью и другими свойствами металлов.

Молибден — серебристо-белый металл плотностью 10,2 г/см$^3$, плавящийся при 2620 °C. При комнатной температуре он не изменяется на воздухе, но при накаливании окисляется в белый триоксид $MoO_3$. Соляная и разбавленная серная кислоты при комнатной температуре не действуют на молибден; он растворяется в азотной кислоте или горячей концентрированной серной кислоте. Эти кислоты растворяют защитную оксидную пленку на поверхности металла. В результате молибден окисляется до молибденовой кислоты $H_2MbO_4$.

Около 80% всего добываемого молибдена расходуется на производство специальных сортов стали. Он входит в состав многих нержавеющих сталей; кроме того, его введение способствует увеличению их жаропрочности.

Из сплава молибдена с танталом изготовляют лабораторную посуду, применяемую в химических лабораториях вместо платиновой. Из чистого молибдена изготовляют детали электронных ламп и ламп накаливания — аноды, сетки, катоды, вводы тока, держатели нитей накала.

В своих соединениях молибден проявляет положительные степени окисления: шесть, пять, четыре, три и два. Наиболее стойкими являются соединения молибдена (VI). Важнейшие из них — соли *молибденовой кислоты* $H_2MoO_4$ (*молибдаты*), часто имеющие сложный состав.

*Молибдат аммония* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ применяется в анализе для открытия и количественного определения фосфорной кислоты, с которой он образует характерный желтый осадок состава $(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3\cdot 6H_2O$. Последняя представляет собой аммонийную соль комплексной фосфорномолибденовой кислоты, относящейся к классу гетерополикислот (см. разд. 13.4).

## 24.3. Вольфрам (Wolfram)

По распространенности в земной коре (0,007% (масс.)) вольфрам уступает хрому, но превосходит молибден. Природные соединения вольфрама в большинстве случаев представляют собой *вольфраматы* — соли *вольфрамовой кислоты* $H_2WO_4$. Так, важнейшая вольфрамовая руда — *вольфрамит* — состоит из вольфраматов железа и марганца. Часто встречается также минерал *шеелит* $CaWO_4$.

Для выделения вольфрама из вольфрамита последний сплавляют в присутствии воздуха с содой. Вольфрам переходит в вольфрамат натрия $Na_2WO_4$, который извлекают из полученного сплава водой, а железо и марганец превращаются в нерастворимые соединения $Fe_2O_3$ и $Mn_3O_4$.

Из водного раствора действием соляной кислоты выделяют свободную вольфрамовую кислоту в виде аморфного желтого осадка:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + 2NaCl\,.$$



При прокаливании вольфрамовая кислота переходит в триоксид вольфрама $WO_3$. Восстанавливая его водородом или углеродом (для чего используют чистые сорта сажи), получают порошок металлического вольфрама, подвергаемый в дальнейшем для получения компактного металла такой же обработке, как и порошок молибдена.

Вольфрам — тяжелый белый металл плотностью 19,3 г/см$^3$. Его температура плавления (около 3400 °C) выше, чем температура плавления всех других металлов. Вольфрам можно сваривать и вытягивать в тонкие нити.

На воздухе вольфрам окисляется только при температуре красного каления. Он очень стоек по отношению к кислотам, даже к царской водке, но растворяется в смеси азотной кислоты и фтороводорода:

$$W + 2HNO_3 + 8HF = \underset{\text{октафторовольфрамовая (VI) кислота}}{H_2[WF_8]} + 2NO + 4H_2O.$$

Бо́льшая часть добываемого вольфрама расходуется в металлургии для приготовления специальных сталей и сплавов. Быстрорежущая инструментальная сталь содержит до 20% вольфрама и обладает способностью самозакаливаться. Такая сталь не теряет своей твердости даже при нагревании докрасна. Поэтому применение резцов, сделанных из вольфрамовой стали, позволяет значительно увеличить скорость резания металлов.

Кроме быстрорежущих широко применяются другие вольфрамовые и хромовольфрамовые стали. Например, сталь, содержащая от 1 до 6 % вольфрама и до 2% хрома, применяется для изготовления пил, фрез, штампов.

Как самый тугоплавкий металл вольфрам входит в состав ряда жаропрочных сплавов. В частности, его сплавы с кобальтом и хромом — *стеллиты* — обладают высокими твердостью, износоустойчивостью, жаростойкостью. Сплавы вольфрама с медью и с серебром сочетают в себе высокие электрическую проводимость, теплопроводность и износоустойчивость. Они применяются для изготовления рабочих частей рубильников, выключателей, электродов для точечной сварки.

Чистый вольфрам в виде проволоки, ленты и различных деталей применяют в производстве электрических ламп, в радиоэлектронике, в рентгенотехнике. Вольфрам — лучший материал для нитей ламп накаливания: высокая рабочая температура (2200—2500 °C) обеспечивает большую светоотдачу, а очень малое испарение — длительный срок службы нитей из вольфрама. Вольфрамовую проволоку и прутки применяют также в качестве нагревательных элементов высокотемпературных печей (до 3000 °C).

Карбид вольфрама WC обладает очень высокой твердостью (близкой к твердости алмаза), износоустойчивостью и тугоплавкостью. На основе этого вещества созданы самые производительные инструментальные твердые сплавы. В их состав входит 85—95% WC и 5—15% кобальта, придающего сплаву необходимую прочность. Некоторые сорта таких сплавов содержат кроме карбида вольфрама карбиды титана, тантала и ниобия. Все эти сплавы получают методами порошковой металлургии и применяют главным образом для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов: насадки резцов, сверл, фрез для обработки высокоуглеродистых и нержавеющих сталей. Однако при высоких температурах карбид состава WC разлагается с образованием другого, но менее твердого карбида вольфрама:

$$WC \longrightarrow W_2C + C\,.$$

При этом режущий инструмент разрушается. Поэтому для сохранности режущего инструмента важно его своевременное и достаточное охлаждение.

Соединения вольфрама очень сходны с соединениями молибдена. Из них наибольшее значение имеют вольфрамовая кислота $H_2WO_4$ и ее соли.

Глава 25

# СЕДЬМАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

В состав этой подгруппы — подгруппы марганца, входят элементы: *марганец*, искусственно полученный *технеций*, *рений* и искусственно полученный *борий*. Отношение между ними и элементами главной подгруппы седьмой группы — галогенами — приблизительно такое же, как и между элементами главной и побочной подгрупп шестой группы. Имея на внешней электронной оболочке атома всего два электрона, марганец и его аналоги не способны присоединять электроны и, в отличие от галогенов, соединений с водородом не образуют. Однако высшие кислородные соединения этих элементов до некоторой степени сходны с соответствующими соединениями галогенов, так как в образовании связей с кислородом у них, как и у галогенов, могут участвовать семь электронов. Поэтому их высшая степень окисления равна +7.

В комплексных соединениях координационные числа марганца: 4 и 6, а технеция и рения: 7, 8, 9.

Из элементов подгруппы марганца наибольшее практическое значение имеет сам марганец. Рений — редкий элемент, однако, благодаря ряду ценных свойств, находит применение в технике. Технеций в земной коре не встречается. Он был получен искусственно, бомбардировкой ядер атомов молибдена ядрами тяжелого изотопа водорода — дейтронами (см. разд. 3.7.3). Технеций был первым элементом, полученным искусственным, «техническим» путем, что и послужило основанием для его названия.

## 25.1. Марганец (Manganum)

Марганец принадлежит к довольно распространенным элементам, составляя 0,1% (масс.) земной коры. Из соединений, содержащих марганец, наиболее часто встречается минерал *пиролюзит*, представляющий собой диоксид марганца $MnO_2$. Большое значение имеют также минералы *гаусманит* $Mn_3O_4$ и *браунит* $Mn_2O_3$. Россия располагает большими запасами марганца.

Марганец получают либо электролизом раствора $MnSO_4$, либо восстановлением из его оксидов кремнием в электрических печах. Второй (силикотермический) метод более экономичен, но дает менее чистый продукт. При электролитическом методе руду восстанавливают до соединений марганца со степенью окисления +2, а затем растворяют в смеси серной кислоты с сульфатом аммония. Получающийся раствор подвергают электролизу. Снятые с катодов осадки металла переплавляют в слитки.

Марганец — серебристо-белый твердый хрупкий металл. Его плотность 7,44 г/см$^3$, температура плавления 1245 °C. Известны четыре кристаллические модификации марганца, каждая из которых термодинамически устойчива в определенном интервале температур. Ниже 707 °C устойчив $\alpha$-марганец, имеющий сложную структуру — в его элементарную ячейку входят 58 атомов. Сложность структуры марганца при температурах ниже 707 °C обусловливает его хрупкость. Хрупкость — следствие того, что в структуре марганца при





понижении температуры все в большей мере проявляется ковалентная составляющая химической связи с участием его *d*-электронов.

В ряду напряжений марганец находится между алюминием и цинком: стандартный электродный потенциал системы $Mn|Mn^{2+}$ равен $-1,18$ В. На воздухе марганец покрывается тонкой оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления даже при нагревании. Но в мелкораздробленном состоянии марганец окисляется довольно легко. Вода при комнатной температуре действует на марганец очень медленно, при нагревании — быстрее. Он растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах, а также в горячей концентрированной серной кислоте (в холодной $H_2SO_4$ он практически нерастворим); при этом образуются катионы $Mn^{2+}$.

Марганец применяется главным образом в производстве легированных сталей (см. разд. 32.1.4) и ряда сплавов (см. разд. 32.4 и 33.3).

Марганец образует четыре простых оксида ($MnO$, $Mn_2O_3$, $MnO_2$ и $Mn_2O_7$) и смешанный оксид $Mn_3O_4$ (или $MnO{\cdot}Mn_2O_3$). Первые два оксида обладают основными свойствами, диоксид марганца $MnO_2$ амфотерен, а высший оксид $Mn_2O_7$ является ангидридом *марганцовой кислоты* $HMnO_4$. Известны также производные марганца (VI), но соответствующий оксид $MnO_3$ не получен.

В практическом отношении наиболее важны соединения марганца (II), диоксид марганца и соли марганцовой кислоты — перманганаты, в которых марганец находится в степени окисления +7.

**Соединения марганца (II).** Соли марганца (II) получаются при растворении марганца в разбавленных кислотах или при действии кислот на различные природные соединения марганца. Так, из раствора, остающегося после получения хлора действием соляной кислоты на диоксид марганца, выкристаллизовывается *хлорид марганца* (II) $MnCl_2$ в виде бледно-розовых кристаллов. В твердом виде соли марганца (II) обычно розового цвета, растворы же их почти бесцветны.

При действии щелочей на растворы солей марганца (II) выпадает белый осадок — *гидроксид марганца* (II) $Mn(OH)_2$. Осадок легко растворяется в кислотах. На воздухе он быстро темнеет, окисляясь в бурый гидроксид марганца (IV) $Mn(OH)_4$.

*Оксид марганца* (II) $MnO$ получается в виде зеленого порошка при восстановлении других оксидов марганца водородом.

**Соединения марганца (IV).** Наиболее стойким соединением марганца является темно-бурый *диоксид марганца* $MnO_2$; он легко образуется как при окислении низших, так и при восстановлении высших соединений марганца. Как уже указывалось, $MnO_2$ — амфотерный оксид; однако и кислотные, и основные свойства выражены у него очень слабо. Диоксид марганца широко применяется в качестве окислителя в химических источниках тока.

В кислой среде диоксид марганца — довольно энергичный окислитель. В качестве окислителя его применяют при получении хлора из соляной кислоты и в сухих гальванических элементах. Соли марганца (IV), например $MnCl_4$ и $Mn(SO_4)_2$, весьма нестойки.

**Соединения марганца (VI) и марганца (VII).** При сплавлении диоксида марганца с карбонатом и нитратом калия получается зеленый сплав, растворяющийся в воде с образованием красивого зеленого раствора. Из этого раствора можно выделить темно-зеленые кристаллы *манганата калия* $K_2MnO_4$ — соли *марганцовистой кислоты* $H_2MnO_4$, очень нестойкой даже в растворе.

Реакцию образования манганата калия можно выразить уравнением:

$$MnO_2 + K_2CO_3 + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2\uparrow .$$

Если раствор манганата оставить стоять на воздухе, то окраска его постепенно изменяется, переходя из зеленой в малиновую, причем образуется темно-бурый осадок. Это

объясняется тем, что в водном растворе манганаты самопроизвольно превращаются в соли марганцовой кислоты $HMnO_4$ (*перманганаты*) с одновременным образованием диоксида марганца. Реакция выражается уравнением

$$\underset{\text{манганат калия}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{перманганат калия}}{2KMnO_4} + MnO_2\downarrow + 4KOH\,.$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-\,.$$

При этой реакции один ион $MnO_4^{2-}$ окисляет два других таких же иона в ионы $MnO_4^-$, а сам восстанавливается, образуя $MnO_2$.

Процесс превращения манганата в перманганат обратим. Поэтому в присутствии избытка гидроксид-ионов зеленый раствор манганата долгое время может сохраняться без изменения. Если же прибавить кислоту, связывающую гидроксид-ионы, зеленая окраска почти мгновенно изменяется на малиновую.

При действии сильных окислителей (например, хлора) на раствор манганата последний полностью превращается в перманганат:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl\,.$$

*Перманганат калия* $KMnO_4$ — наиболее широко применяемая соль марганцовой кислоты. Кристаллизуется он в виде красивых темно-фиолетовых, почти черных призм, умеренно растворимых в воде. Растворы $KMnO_4$ имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый цвет, свойственный ионам $MnO_4^-$. Как и все соединения марганца (VII), перманганат калия — сильный окислитель. Он легко окисляет многие органические вещества, превращает соли железа (II) в соли железа (III), сернистую кислоту окисляет в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т. д.

Вступая в окислительно-восстановительные реакции, $KMnO_4$ (ион $MnO_4^-$) может восстанавливаться в различной степени. В зависимости от pH среды продукт восстановления может представлять собой ион $Mn^{2+}$ (в кислой среде), $MnO_2$ (в нейтральной или в слабо щелочной среде) или ион $MnO_4^{2-}$ (в сильно щелочной среде).

Проиллюстрируем эти три случая реакциями взаимодействия $KMnO_4$ с растворимыми сульфитами. Если к подкисленному серной кислотой фиолетовому раствору $KMnO_4$ прибавить сульфит калия $K_2SO_3$, то жидкость становится почти бесцветной, так как образующаяся соль марганца (II) имеет бледно-розовую окраску. Реакция выражается уравнением

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O\,.$$

При действии сульфита калия на нейтральный раствор перманганата калия тоже происходит обесцвечивание раствора, но, кроме того, выпадает бурый осадок диоксида марганца и раствор приобретает щелочную реакцию

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

или в ионно-молекулярной форме:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-\,.$$

При большой концентрации щелочи и малом количестве восстановителя образуются ионы манганата согласно уравнениям:

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O\,;$$
$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O\,.$$



Как энергичный окислитель перманганат калия широко применяют в химических лабораториях и производствах; он служит также прекрасным дезинфицирующим средством.

При нагревании в сухом виде перманганат калия уже при температуре около 200 °С разлагается согласно уравнению:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow\,.$$

Этой реакцией иногда пользуются в лаборатории для получения кислорода.

Соответствующая перманганатам свободная марганцовая кислота $HMnO_4$ в безводном состоянии не получена и известна только в растворе. Концентрацию ее раствора можно довести до 20%. Это очень сильная кислота, в водном растворе полностью диссоциированная на ионы: ее кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н растворе равна 93%.

*Оксид марганца* (VII), или *марганцовый ангидрид*, $Mn_2O_7$ может быть получен действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O\,.$$

Марганцовый ангидрид — зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Он очень неустойчив: при нагревании или при соприкосновении с горючими веществами он со взрывом разлагается на диоксид марганца и кислород.

## 25.2. Рений (Rhenium)

Рений не образует самостоятельных минералов. В ничтожных количествах он содержится в молибденовых рудах и некоторых редких минералах. Общее содержание рения в земной коре составляет около $10^{-7}$ % (масс.). В свободном состоянии рений — светло-серый металл. Плотность его равна 21,0 г/см$^3$, температура плавления около 3190 °С. При нагревании на воздухе порошкообразный рений окисляется до $Re_2O_7$. Как малоактивный металл ($\varphi^\circ_{Re|ReO_4^-} = 0{,}37$ В) рений не растворяется в соляной и в плавиковой кислотах, азотная и горячая концентрированная серная кислоты растворяют его с образованием рениевой кислоты $HReO_4$.

Рений и его сплавы с вольфрамом и молибденом применяются в производстве электрических ламп и электровакуумных приборов; они имеют больший срок службы и являются более прочными, чем вольфрам. Из сплавов вольфрама с рением изготовляют термопары, которые можно использовать в интервале температур от 0 до 2500 °С. Жаропрочные и тугоплавкие сплавы рения с вольфрамом, молибденом, танталом применяются для изготовления некоторых ответственных деталей. Рений и его соединения служат катализаторами при окислении аммиака, окислении метана, гидрировании этилена.

Рений образует несколько оксидов, из которых наиболее стойким и характерным для рения является оксид рения (VII), или рениевый ангидрид, $Re_2O_7$ (желтовато-бурые пластинки). При взаимодействии его с водой получается бесцветный раствор рениевой кислоты $HReO_4$, соли которой называются перренатами. В отличие от марганцовой кислоты и ее солей, окислительные свойства для рениевой кислоты и перренатов не характерны.

Глава 26

# ВОСЬМАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

Побочная подгруппа восьмой группы периодической системы охватывает три триады $d$-элементов и два искусственно полученных и мало исследованных элемента. Первую триаду образуют элементы *железо, кобальт* и *никель*, вторую триаду — ***рутений, родий*** и *палладий* и третью триаду — ***осмий, иридий*** и ***платина.*** Искусственно полученные элементы *хассий* и *мейтнерий* с малым временем жизни замыкают известный на сегодня ряд самых тяжелых элементов.

Большинство элементов рассматриваемой подгруппы имеют два электрона на внешней электронной оболочке атома; все они представляют собой металлы. Кроме наружных электронов в образовании химических связей принимают участие также электроны из предыдущей недостроенной электронной оболочки.

Из-за увеличения заряда ядра последний элемент каждой триады имеет характерную степень окисления, ниже чем первый элемент. В то же время увеличение номера периода, в котором располагается элемент, сопровождается увеличением характерной степени окисления (табл. 26.1).

*Таблица 26.1. Характерные степени окисления элементов восьмой побочной подгруппы*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Fe | +2, **+3**, +6 | Co | **+2**, +3 | Ni | **+2**, +3 |
| Ru | **+4**, **+6**, +8 | Rh | +2, **+3** | Pd | **+2**, +4 |
| Os | **+6**, **+8** | Ir | **+3**, **+4** | Pt | +2, **+4** |

Наиболее часто встречающиеся степени окисления элементов в их соединениях выделены в таблице 26.1 жирным шрифтом.

Данные элементы иногда делят на три подгруппы: подгруппу железа (Fe, Ru, Os), подгруппу кобальта (Co, Rh, Ir) и подгруппу никеля (Ni, Pd, Pt). В пользу такого деления говорят характерные степени окисления элементов (табл. 26.1) и некоторые другие свойства. Например, все элементы подгруппы железа являются активными катализаторами синтеза аммиака, а подгруппы никеля — реакций гидрирования органических соединений. Для элементов подгруппы кобальта характерно образование комплексных соединений состава $[Э(NH_3)_6]Г_3$, где Г — галоген-ион.

Сравнение физических и химических свойств элементов восьмой группы показывает, что железо, кобальт и никель, находящиеся в первом большом периоде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в *семейство железа.* Остальные шесть стабильных элементов восьмой группы объединяются под общим названием *платиновых металлов.*

## 26.1. Семейство железа

В табл. 26.2 приведены некоторые свойства элементов семейства железа.

**26.1.1. *Железо (Ferrum). Нахождение в природе.*** Железо — самый распространенный после алюминия металл на земном шаре: оно составляет 4% (масс.) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений:





оксидов, сульфидов, силикатов. В свободном состоянии железо находят только в метеоритах.

К важнейшим рудам железа относятся *магнитный железняк* $Fe_3O_4$, ***красный железняк*** $Fe_2O_3$, ***бурый железняк*** $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ и *шпатовый железняк* $FeCO_3$. Встречающийся в больших количествах *пирит*, или *железный колчедан*, $FeS_2$ редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы. Тем не менее железный колчедан имеет важнейшее применение — он служит исходным сырьем для получения серной кислоты (см. разд. 18.2.6).

*Таблица 26.2. Некоторые свойства железа, кобальта и никеля*

| | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| Радиус атома, пм | 126 | 125 | 124 |
| Энергия ионизации $Э \to Э^+$, эВ | 7,89 | 7,87 | 7,63 |
| $Э^+ \to Э^{2+}$, эВ | 16,2 | 17,1 | 18,15 |
| $Э^{2+} \to Э^{3+}$, эВ | 30,6 | 33,5 | 35,16 |
| Радиус иона $Э^{2+}$, пм | 80 | 78 | 74 |
| Радиус иона $Э^{3+}$, пм | 67 | 64 | — |
| Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов | 417,0 | 428,4 | 428,8 |
| Плотность, г/см$^3$ | 7,87 | 8,84 | 8,91 |
| Температура плавления, °С | 1539 | 1494 | 1455 |
| Температура кипения, °С | 2870 | 2960 | 2900 |
| Стандартный электродный потенциал процесса $Э^{2+} + 2e^- = Э$, В | −0,440 | −0,277 | −0,250 |

В России месторождения железных руд превосходного качества находятся на Урале, большие залежи железных руд имеются вблизи Курска, на Кольском полуострове, в Западной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке.

**26.1.2. *Физические и химические свойства железа. Соединения железа.*** Температура плавления железа равна 1539±5 °С. Железо образует четыре кристаллические модификации: $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- и $\delta$-железо. $\alpha$-, $\beta$- и $\delta$-железо имеют кубическую объемноцентрированную решетку с увеличивающимся расстоянием между ближайшими атомами железа ребра куба — элементарной ячейки от 286 пм через 290 пм до 293 пм, соответственно. Кубическую гранецентрированную решетку имеет $\gamma$-железо. Параметр кристаллической решетки $\gamma$-железа больше, чем параметры остальных модификаций, — 356 пм.



**Рис. 26.1. Кривая охлаждения железа.**

Температуры фазовых превращений железа хорошо видны на кривой охлаждения в виде остановок — горизонтальных площадок (см. рис. 26.1). Как видно, имеются площадки, отвечающие точкам перехода модификаций $\alpha$-Fe $\to$ $\beta$-Fe (768 °С), $\beta$-Fe $\to$ $\to$ $\gamma$-Fe (912 °С), $\gamma$-Fe $\to$ $\delta$-Fe (1394 °С). Температура 768 °С связана не только с изменением параметра объемноцентрированной кубической решетки, но и с изменением магнитных свойств железа. При температурах выше 768 °С железо парамагнитно, а ниже 768 °С — ферромагнитно.

Железо — серебристый пластичный металл. Оно хорошо поддается ковке, прокатке и другим видам механической обработки. Механические свойства железа сильно зависят от его чистоты — от содержания в нем даже весьма малых количеств других элементов.

Насколько важную роль играет железо, видно уже из того, что количество добываемого железа примерно в 15 раз превосходит добычу всех остальных металлов вместе взятых. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов. (О сплавах железа см. разд. 32.1)

Чистое железо получают различными методами. Наибольшее значение имеют метод термического разложения пентакарбонила железа (см. разд. 11.3.4) и электролиз водных растворов его солей.

Во влажном воздухе железо быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа, который вследствие своей рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления. В воде железо интенсивно корродирует; при обильном доступе кислорода образуются гидратные формы оксида железа (III):

$$2Fe + {}^3/_2O_2 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\,.$$

При недостатке кислорода или при его затрудненном доступе образуется $Fe_3O_4$:

$$3Fe + 2O_2 + nH_2O = Fe_3O_4 \cdot nH_2O\,.$$

Железо растворяется в соляной кислоте любой концентрации:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow\,.$$

Аналогично происходит растворение в разбавленной серной кислоте:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow\,.$$

В концентрированных растворах серной кислоты железо окисляется до железа (III):

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O\,.$$

Однако в серной кислоте, концентрация которой близка к 100%, железо становится пассивным и взаимодействия практически не происходит.

В разбавленных и умеренно концентрированных растворах азотной кислоты железо растворяется:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O\,.$$

При высоких концентрациях $HNO_3$ растворение замедляется и железо становится пассивным.

Для железа характерны два ряда соединений: соединения железа (II) и соединения железа (III). Первые отвечают *оксиду железа* (II), FeO, вторые — *оксиду железа* (III), $Fe_2O_3$. Кроме того, известны соли *железной кислоты* $H_2FeO_4$, в которой степень окисления железа равна +6.

**Соединения железа (II).** Соли железа (II) образуются при растворении железа в разбавленных кислотах, в том числе очень разбавленной азотной кислоте. Важнейшая из них — *сульфат железа* (II), или *железный купорос*, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, образующий светло-зеленые кристаллы, хорошо растворимые в воде. На воздухе железный купорос постепенно выветривается и одновременно окисляется с поверхности, переходя в желто-бурую основную соль железа (III).

Сульфат железа (II) получают путем растворения обрезков стали в 20—30%-ной серной кислоте:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow\,.$$

Сульфат железа (II) применяется для борьбы с вредителями растений, в производстве чернил и минеральных красок, при крашении тканей.

При нагревании железного купороса выделяется вода и получается белая масса безводной соли $FeSO_4$. При температурах выше 480 °C безводная соль разлагается с выделением диоксида и триоксида серы; последний во влажном воздухе образует тяжелые белые пары́ серной кислоты:



$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + SO_3\uparrow\,.$$

При взаимодействии раствора соли железа (II) со щелочью выпадает белый осадок *гидроксида железа* (II) $Fe(OH)_2$, который на воздухе вследствие окисления быстро принимает зеленоватую, а затем бурую окраску, переходя в гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\,.$$

Безводный *оксид железа* (II) FeO можно получить в виде черного легко окисляющегося порошка восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) при 500 °C:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2\,.$$

Карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов солей железа (II) белый *карбонат железа* (II) $FeCO_3$. При действии воды, содержащей $CO_2$, карбонат железа, подобно карбонату кальция, частично переходит в более растворимую кислую соль $Fe(HCO_3)_2$. В виде этой соли железо содержится в природных железистых водах.

Соли железа (II) легко могут быть переведены в соли железа (III) действием различных окислителей — азотной кислоты, перманганата калия, хлора, например:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O\,;$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O\,.$$

Ввиду способности легко окисляться, соли железа (II) часто применяются как восстановители.

**Соединения железа (III).** *Хлорид железа* (III) $FeCl_3$ представляет собой темно-коричневые с зеленоватым отливом кристаллы. Это вещество сильно гигроскопично; поглощая влагу из воздуха, оно превращается в кристаллогидраты, содержащие различное количество воды и расплывающиеся на воздухе. В таком состоянии хлорид железа (III) имеет буро-оранжевую окраску. В разбавленном растворе $FeCl_3$ гидролизуется до основных солей. В пара́х хлорид железа (III) имеет структуру, аналогичную структуре хлорида алюминия и отвечающую формуле $Fe_2Cl_6$; заметная диссоциация $Fe_2Cl_6$ на молекулы $FeCl_3$ начинается при температурах около 500 °C.

Хлорид железа (III) применяют в качестве коагулянта при очистке воды, как катализатор при синтезах органических веществ, в текстильной промышленности.

*Сульфат железа* (III) $Fe_2(SO_4)_3$ — очень гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе белые кристаллы. Образует кристаллогидрат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (желтые кристаллы). В водных растворах сульфат железа (III) сильно гидролизован. С сульфатами щелочных металлов и аммония он образует двойные соли — квасцы, например *железоаммонийные квасцы* $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — хорошо растворимые в воде светло-фиолетовые кристаллы. При прокаливании выше 500 °C сульфат железа (III) разлагается в соответствии с уравнением:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow\,.$$

Сульфат железа (III) применяют, как и $FeCl_3$, в качестве коагулянта при очистке воды, а также для травления металлов. Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ способен растворять $Cu_2S$ и CuS с образованием сульфата меди (II); это используется при гидрометаллургическом получении меди.

При действии щелочей на растворы солей железа (III) выпадает красно-бурый гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$, нерастворимый в избытке щелочи.

*Гидроксид железа* (III) — более слабое основание, чем гидроксид железа (II); это выражается в том, что соли железа (III) сильно гидролизуются, а со слабыми кислотами (например, с угольной, сероводородной) $Fe(OH)_3$ солей не образует. Гидролизом объясняется и цвет растворов солей железа (III): несмотря на то, что ион $Fe^{3+}$ почти бесцветен, содержащие его растворы окрашены в желто-бурый цвет, что объясняется присутствием гидроксо-ионов железа или молекул $Fe(OH)_3$, которые образуются благодаря гидролизу:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+;$$
$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+;$$
$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+.$$

При нагревании окраска темнеет, а при прибавлении кислот становится более светлой вследствие подавления гидролиза. При прокаливании гидроксид железа (III), теряя воду, переходит в *оксид железа* (III) $Fe_2O_3$. Оксид железа (III) встречается в природе в виде красного железняка и применяется как коричневая краска — *железный сурик*, или *мумия*.

Характерной реакцией, отличающей соли железа (III) от солей железа (II), служит действие роданида калия KSCN или роданида аммония $NH_4SCN$ на соли железа. Раствор роданида калия содержит бесцветные ионы $SCN^-$, которые соединяются с ионами Fe (III), образуя кроваво-красный, слабо диссоциированный роданид железа (III) $Fe(SCN)_3$. При взаимодействии же с роданидами ионов железа (II) раствор остается бесцветным.

**Ферриты.** При сплавлении оксида железа (III) с карбонатами натрия или калия образуются ферриты — соли не полученной в свободном состоянии *железистой кислоты* $HFeO_2$, например феррит натрия $NaFeO_2$:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow .$$

Образование ферритов указывает на амфотертность гидроксида железа (III). Ферриты так же получают сплавлением $Fe(OH)_3$ с щелочами или основными оксидами.

В технике ферритами или ферритными материалами называют продукты спекания порошков оксида железа (III) и оксидов некоторых двухвалентных металлов, например никеля, цинка, марганца. Спекание производится при 1000—1400 °С. Ферриты обладают ценными магнитными свойствами и высоким электрическим сопротивлением, что обусловливает небольшую величину электрических потерь в них. Ферриты широко применяются в технике связи, счетно-решающих устройствах, в автоматике и телемеханике.

Ферромагнитный черный минерал магнетит $Fe_3O_4$, который иногда называют смешанным оксидом $FeO\cdot Fe_2O_3$, следует рассматривать как производное железистой кислоты и гидроксида железа (II). Это — соль $Fe^{+2}(Fe^{+3}O_2)_2$ — феррат (III) железа (II) или феррит железа (II).

**Цианистые соединения железа**. При действии на растворы солей железа (II) растворимых цианидов, например цианида калия, получается белый осадок цианида железа (II):

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2\downarrow .$$

В избытке цианида калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрата (II) калия

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

или

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}.$$



*Тригидрат гексацианоферрата* (II) *калия* $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ кристаллизуется в виде больших светло-желтых призм. Эта соль называется также *желтой кровяной солью*. При растворении в воде соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивые комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Практически такой раствор совершенно не содержит ионов $Fe^{2+}$ и не дает реакций, характерных для железа (II).

Гексацианоферрат (II) калия служит чувствительным реактивом на ионы железа (III), так как ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$, взаимодействуя с ионами $Fe^{3+}$, образуют нерастворимую в воде соль *гексацианоферрат* (II) *железа* (III) *калия* $KFe[(Fe(CN)_6]$ характерного синего цвета; эта соль получила название *берлинской лазури*:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl .$$

Берлинская лазурь применяется в качестве краски. При действии хлора или брома на раствор желтой кровяной соли анион ее окисляется, превращаясь в ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + Cl_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2Cl^- .$$

Соответствующая этому аниону соль $K_3[Fe(CN)_6]$ называется *гексацианоферратом* (III) *калия*, или *красной кровяной солью*. Она образует красные безводные кристаллы.

Если подействовать гексацианоферратом (III) калия на раствор соли железа (II), то получается осадок гексацианоферрата (III) железа (II) калия (*турнбулева синь*), внешне очень похожий на берлинскую лазурь, но имеющий иное строение[1]:

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl .$$

С солями железа (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ образует зеленовато-бурый раствор.

В большинстве других комплексных соединений, как и в рассмотренных цианоферратах, координационное число железа (II) и железа (III) равно шести.

**Соединения железа (VI).** Если нагревать стальные опилки или оксид железа (III) с нитратом и гидроксидом калия, то образуется сплав, содержащий *феррат калия* $K_2FeO_4$ — соль *железной кислоты* $H_2FeO_4$:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O .$$

При растворении сплава в воде получается красно-фиолетовый раствор, из которого действием хлорида бария можно осадить нерастворимый в воде *феррат бария* $BaFeO_4$. Все ферраты — очень сильные окислители (более сильные, чем перманганаты). Соответствующая ферратам железная кислота $H_2FeO_4$ и ее ангидрид $FeO_3$ в свободном состоянии не получены.

**Карбонилы железа.** Железо образует летучие соединения с оксидом углерода, называемые карбонилами железа. *Пентакарбонил железа* $Fe(CO)_5$ представляет собой бледно-желтую жидкость, кипящую при 105 °С, нерастворимую в воде, но растворимую во многих органических растворителях. $Fe(CO)_5$ получают пропусканием CO над порошком железа при 150—200 °С и давлении 10 МПа. Примеси, содержащиеся в железе, не вступают в реакции с CO, вследствие чего получается весьма чистый продукт. При нагревании в вакууме пентакарбонил железа разлагается на железо и CO; это используется для получения высокочистого порошкового железа — *карбонильного железа* (см. разд. 11.3.4). Природа химических связей в молекуле $Fe(CO)_5$ рассмотрена в разд. 13.4.

---

[1] В кристаллическом состоянии берлинская лазурь и турнбулева синь идентичны.

**26.1.3. *Кобальт* (*Cobaltum*).** В природе кобальт мало распространен: содержание его в земной коре составляет около 0,004% (масс.). Чаще всего кобальт встречается в соединении с мышьяком в виде минералов *кобальтовый шпейс* $CoAs_2$ и *кобальтовый блеск* CoAs.

Кобальт — твердый, тягучий, похожий на железо блестящий металл. Как и железо, он обладает магнитными свойствами. Вода и воздух на него не действуют. В разбавленных кислотах кобальт растворяется значительно труднее, чем железо.

Кобальт применяется главным образом в сплавах, которые используются в качестве жаропрочных и жаростойких материалов, для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Жаропрочный и жаростойкий сплав *виталлиум* содержит 65% Co, 28% Cr, 3% W и 4% Mo. Этот сплав сохраняет высокую прочность и не поддается коррозии при температурах до 800—850 °C. Твердые сплавы *стеллиты*, содержащие 40—60% Co, 20—35% Cr, 5—20% W и 1—2% C, применяются для изготовления режущего инструмента. Кобальт входит также в состав керамикометаллических твердых сплавов — керметов (см. разд. 24.2). Соединения кобальта придают стеклу темно-синюю окраску (вследствие образования силиката кобальта). Такое стекло, истолченное в порошок, употребляется под названием «шмальты» или «кобальта» в качестве синей краски. Радиоактивный изотоп $^{60}_{27}Co$ применяется в медицине как источник $\gamma$-излучения («кобальтовая пушка»).

Кобальт образует *оксид кобальта* (II) CoO и *оксид кобальта* (III) $Co_2O_3$, которым соответствуют гидроксиды $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$. Этим соединениям отвечают два ряда солей, но соли кобальта (III) нестойки и легко переходят в соли кобальта (II). Известен также смешанный оксид $Co_3O_4$ (или $CoO \cdot Co_2O_3$), который следует рассматривать как соль.

Соли кобальта (II) в безводном состоянии обычно синего цвета, а их водные растворы и кристаллогидраты имеют розовый цвет; например, *хлорид кобальта* (II) образует розовые кристаллы состава $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Фильтровальная бумага, пропитанная раствором этой соли и потом высушенная, может служить грубым гигроскопом (указателем влажности), так как в зависимости от содержания влаги в воздухе принимает разные оттенки цветов — от синего до розового.

*Гидроксид кобальта* (II) $Co(OH)_2$ получается при действии щелочи на растворы солей кобальта (II). Вначале выпадает осадок синей основной соли, который при кипячении жидкости переходит в розовый гидроксид $Co(OH)_2$; последний при прокаливании дает оксид кобальта (II) CoO серо-зеленого цвета.

Соединения кобальта (II) окисляются с большим трудом, чем соединения железа (II); так, гидроксид кобальта (II) окисляется на воздухе в темно-бурый *гидроксид кобальта* (III) $Co(OH)_3$ гораздо медленнее, чем происходит аналогичное превращение гидроксидов железа. Однако в присутствии сильных окислителей, например гипохлорита натрия, окисление $Co(OH)_2$ в $Co(OH)_3$ протекает быстро:

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Co(OH)_3 + NaCl\,.$$

При действии на гидроксид кобальта (III) кислородсодержащих кислот соли кобальта (III) не образуются, а выделяется кислород и получаются соли кобальта (II), например:

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2\uparrow\,.$$

Из соляной кислоты гидроксид кобальта (III) выделяет хлор:

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O\,.$$



Таким образом, соединения Co (III) менее устойчивы, чем соединения железа (III), и проявляют более сильно выраженную окислительную способность.

Для кобальта (III) очень характерна его способность к комплексообразованию. Комплексные соединения кобальта (II) хотя и известны, но очень неустойчивы. В комплексных солях кобальт может входить как в состав катиона, так и в состав аниона, например $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[Co(NO_2)_6]$. Координационное число кобальта равно шести.

**26.1.4. *Никель* (*Niccolum*).** Подобно кобальту, никель встречается в природе преимущественно в виде соединений с мышьяком или серой; таковы, например, минералы *купферникель* NiAs, *мышьяковоникелевый блеск* NiAsS и др. Никель более распространен, чем кобальт [около 0,01% (масс.) земной коры].

Металлический никель имеет серебристый цвет с желтоватым оттенком, очень тверд, хорошо полируется, притягивается магнитом. Он характеризуется высокой коррозионной стойкостью — устойчив в атмосфере, в воде, в щелочах и ряде кислот. Активно растворяется никель в азотной кислоте. Химическая стойкость никеля обусловлена его склонностью к пассивированию — образованию на поверхности оксидных пленок, обладающих сильным защитным действием.

Главная масса никеля идет на производство различных сплавов с железом, медью, цинком и другими металлами (см. разд. 32.2, 33.3). Присадка никеля к стали повышает ее вязкость и стойкость против коррозии.

В сравнительно небольших количествах никель расходуется для покрытия им других металлов. Мелко раздробленный никель применяется в качестве катализатора при многих химических процессах. Из чистого никеля изготовляют лабораторную посуду.

Соединения никеля очень сходны с соединениями кобальта. Подобно кобальту, никель образует *оксид никеля* (II) NiO и *оксид никеля* (III) $Ni_2O_3$ и соответствующие им основания; однако известен только один ряд солей никеля, в которых он находится в степени окисления +2.

*Гидроксид никеля* (II) $Ni(OH)_2$ выпадает в виде светло-зеленого осадка при действии щелочей на растворы солей никеля. При нагревании он теряет воду и переходит в серо-зеленый оксид никеля (II) NiO.

В отличие от гидроксидов железа (II) и кобальта (II), гидроксид никеля (II) кислородом воздуха не окисляется. В этом проявляется более высокая устойчивость к окислению соединений никеля (II) по сравнению с аналогичными соединениями железа и кобальта.

Соли никеля большей частью имеют зеленый цвет. Из них наиболее применим сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, образующий красивые изумрудно-зеленые кристаллы.

*Гидроксид никеля* (III) $Ni(OH)_3$ имеет черно-бурый цвет и образуется при действии щелочей на соли никеля в присутствии сильных окислителей. По свойствам он подобен гидроксиду кобальта (III), но обладает еще более выраженными окислительными свойствами.

Никель (II) образует много комплексных солей. С оксидом углерода никель дает летучий *тетракарбонил никеля* $Ni(CO)_4$, разлагающийся при нагревании с выделением никеля. Строение карбонила никеля см. в разд. 13.4. На образовании и термическом разложении тетракарбонила никеля основан один из методов извлечения никеля из руд, а также способ получения высокочистого никеля (см. разд. 11.3.4).

Из соединений никеля важнейшее практическое значение имеет оксид никеля (III), применяемый при изготовлении щелочных кадмиево-никелевых или железо-никелевых аккумуляторов (см. разд. 38.4).

## 26.2. Платиновые металлы

**26.2.1.** ***Общая характеристика платиновых металлов.*** Под общим названием платиновых металлов объединяются элементы второй и третьей триад восьмой группы периодической системы: *рутений, родий, палладий, осмий, иридий* и *платина*. Эти элементы образуют группу довольно редких металлов, по своим свойствам сходных друг с другом, так что разделение их представляет значительные трудности.

В природе платиновые металлы встречаются почти исключительно в самородном состоянии, обычно все вместе, но никогда не встречаются в железных рудах.

Будучи сильно распылены по различным горным породам, платиновые металлы стали известны человечеству сравнительно недавно. Раньше других, в 1750 г., было установлено существование платины. Затем были открыты палладий, родий, осмий и иридий. Последний платиновый металл — рутений — был открыт в 1844 г. К. К. Клаусом, назвавшим его в честь нашей страны (Ruthenia — Россия), располагающей большими запасами платиновых металлов.

Все платиновые металлы могут быть переведены в растворимое состояние через их соли, получаемые сплавлением металлов с щелочами в присутствии окислителей:

$$Os + 3KNO_3 + 2KOH = \underset{\text{осмат (VI) калия}}{K_2OsO_4} + 3KNO_2 + H_2O.$$

Некоторые свойства платиновых металлов приведены в табл. 26.3.

Рутений, родий, осмий и иридий тугоплавки. Несмотря на малую доступность и дороговизну, эти металлы, наряду с платиной, имеют разностороннее, год от года возрастающее техническое применение. Платиновые металлы малоактивны и весьма стойки к химическим воздействиям. Большинство из них не растворяются не только в кислотах, но и в царской водке.

*Таблица 26.3. Некоторые свойства платиновых металлов*

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Радиус атома, пм | 134 | 134 | 137 | 135 | 135 | 138 |
| Энергия ионизации | | | | | | |
| $Э \to Э^+$, эВ | 7,37 | 7,46 | 8,34 | 8,5 | 9,1 | 8,9 |
| $Э^+ \to Э^{2+}$, эВ | 16,8 | 18,1 | 19,4 | 17 | 17 | 18,6 |
| Радиус иона $Э^{2+}$, пм | 85 | — | 88 | — | — | 90 |
| Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °C, кДж на 1 моль атомов | 657 | 556 | 372 | 790 | 669 | 566 |
| Плотность, г/см$^3$ | 12,4 | 12,4 | 12,0 | 22,5 | 22,4 | 21,5 |
| Температура плавления, °C | 2250 | 1960 | 1554 | 3030 | 2450 | 1769 |
| Температура кипения, °C | 4200 | 3700 | 2940 | 5000 | 4400 | 3800 |

*Оксид осмия* (VIII), или *тетраоксид осмия*, $OsO_4$ — наиболее стойкий из оксидов этого элемента. Он медленно образуется уже при хранении осмия на воздухе и представляет собой легкоплавкие (темп. плавл. 41 °C) кристаллы бледно-желтого цвета. Пары $OsO_4$ обладают резким запахом и весьма ядовиты.

Тетраоксид осмия довольно хорошо растворяется в воде, причем раствор его не дает кислой реакции на лакмус. Однако с сильными щелочами $OsO_4$ образует непрочные комплексные соединения.

Обладая резко выраженными окислительными свойствами, $OsO_4$ энергично реагирует с органическими веществами, восстанавливаясь при этом до черного диоксида осмия $OsO_2$. На этом основано применение $OsO_4$ для окрашивания микроскопических препаратов.



*Оксид рутения* (VIII), или *тетраоксид рутения*, $RuO_4$ — твердые кристаллы золотисто-желтого цвета, плавящиеся при 25,4 °C и растворимые в воде. Тетраоксид рутения значительно менее устойчив, чем $OsO_4$, и при температуре около 108 °C (ниже температуры кипения) разлагается со взрывом на $RuO_2$ и кислород.

*Фторид осмия* (VIII), или *октафторид осмия*, $OsF_8$ получается путем прямого соединения осмия с фтором при 250 °C в виде бесцветных паров, сгущающихся при охлаждении в лимонно-желтые кристаллы с температурой плавления −34,4 °C.

Октафторид осмия проявляет резко выраженные окислительные свойства. Водой он постепенно разлагается на тетраоксид осмия и фтористый водород:

$$OsF_8 + 4H_2O = OsO_4 + 8HF.$$

Все платиновые металлы проявляют ярко выраженную склонность к комплексообразованию.

**26.2.2.** ***Платина (Platinum).*** В природе платина, подобно золоту, встречается в россыпях в виде крупинок, всегда содержащих примеси других платиновых металлов. Содержание платины в земной коре оценивается всего в $5 \cdot 10^{-8}$% (масс.).

Платина — белый блестящий ковкий металл, не изменяющийся на воздухе даже при сильном накаливании. Отдельные кислоты на нее не действуют. Платина растворяется в царской водке, но значительно труднее, чем золото.

Ввиду тугоплавкости и высокой химической стойкости платины из нее изготовляют лабораторную посуду: тигли, чашки, лодочки и т. п.

В химической промышленности платина применяется для изготовления коррозионностойких деталей аппаратуры. Платиновые аноды используются в ряде электрохимических производств (производство пероксодисерной кислоты, перхлоратов, перборатов). Широко применяется платина как катализатор, особенно при проведении окислительно-восстановительных реакций. Она представляет собой первый, известный еще с начала XIX века гетерогенный катализатор. В настоящее время платиновые катализаторы применяются в производстве серной и азотной кислот, при очистке водорода от примесей кислорода и в ряде других процессов. Платиновые и платино-рениевые катализаторы, используются при получении высокооктановых бензинов и мономеров для производства синтетического каучука и других полимерных материалов. Сплавы с родием и палладием применяются для конверсии в безвредные вещества токсичных компонентов выхлопных газов автомобилей. Из платины изготовляют нагревательные элементы электрических печей и приборы для измерения температуры (термометры сопротивления и термопары). В высокодисперсном состоянии платина растворяет значительные количества водорода и кислорода. На ее способности растворять водород основано применение платины для изготовления водородного электрода.

В большинстве своих соединений платина проявляет степени окисления +2 и +4. Как в том, так и в другом состоянии она обладает выраженной способностью к образованию комплексных соединений; более важное значение имеют соединения платины (IV).

При растворении платины в царской водке получается *гексахлороплатиновая кислота* $H_2[PtCl_6]$, которая при выпаривании раствора выделяется в виде красно-бурых кристаллов состава $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Калиевая соль этой кислоты - одна из наименее растворимых солей калия. Поэтому ее образованием пользуются в химическом анализе для обнаружения калия.

При нагревании в струе хлора до 360 °C гексахлороплатиновая кислота разлагается с выделением хлороводорода и образованием *хлорида платины* (IV) $PtCl_4$.

Если к раствору $H_2[PtCl_6]$ прилить щелочь, то выпадает бурый осадок $Pt(OH)_4$. Это вещество называется *платиновой кислотой*, так как при растворении в избытке щелочи образует соль. Известен также оксид платины (IV) $PtO_2$.

*Хлорид платины* (II) $PtCl_2$ получается при пропускании хлора над мелко раздробленной платиной. Он имеет зеленоватый цвет и нерастворим в воде.

К комплексным соединениям платины (II) относятся, например, соли *тетрацианоплатиновой* (II) кислоты $H_2[Pt(CN)_4]$. Бариевая соль этой кислоты $Ba[Pt(CN)_4]$ обнаруживает яркую флуоресценцию при действии на нее ультрафиолетовых и рентгеновских лучей и служит в рентгеноскопии для покрытия флуоресцирующих экранов. Препараты на основе дихлородиамминплатины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ применяются для лечения злокачественных опухолей.

**26.2.3. *Палладий* (*Palladium*). *Иридий* (*Iridium*).** *Палладий* — серебристо-белый металл, самый легкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий. Он замечателен своей способностью поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла). При этом палладий сохраняет металлический вид, но значительно увеличивается в объеме, становится ломким и легко образует трещины. Поглощенный палладием водород находится, по-видимому, в состоянии, приближающемся к атомарному, и поэтому очень активен. Насыщенная водородом пластинка палладия переводит хлор, бром и йод в галогеноводороды, восстанавливает соли железа (III) в соли железа (II), соли ртути (II) в соли ртути (I), диоксид серы в сероводород.

Из палладия изготовляют некоторые виды лабораторной посуды, а также детали аппаратуры для разделения изотопов водорода. Сплавы палладия с серебром применяются в аппаратуре связи, в частности, для изготовления контактов. В терморегуляторах и термопарах используются сплавы палладия с золотом, платиной и родием. Некоторые сплавы палладия применяются в ювелирном деле и зубоврачебной практике.

Нанесенный на асбест, фарфор или другие носители, палладий служит катализатором ряда окислительно-восстановительных реакций. Это его свойство используется как в лаборатории, так и в промышленности при синтезе некоторых органических соединений. Палладиевый катализатор применяют для очистки водорода от следов кислорода, а также кислорода от следов водорода.

В химическом отношении палладий отличается от других платиновых металлов значительно большей активностью. При нагревании докрасна он соединяется с кислородом, образуя оксид PdO, растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и в царской водке.

Как и для платины, для палладия характерны степени окисления +2 и +4; более устойчивы соединения палладия (II). Большинство солей палладия растворяется в воде и сильно гидролизуется в растворах. *Хлорид палладия* (II) $PdCl_2$ очень легко восстанавливается в растворе до металла некоторыми газообразными восстановителями, в частности оксидом углерода (II), на чем основано его применение для открытия оксида углерода в газовых смесях. Он используется также как катализатор некоторых окислительно-восстановительных реакций.

*Иридий* отличается от платины очень высокой температурой плавления и еще большей стойкостью к различным химическим воздействиям. На иридий не действуют ни отдельные кислоты, ни царская водка. Кроме того, иридий значительно превосходит платину своей твердостью.

Чистый иридий применяется для изготовления некоторых научных приборов. Для этой же цели употребляется сплав, содержащий 90% платины и 10% иридия. Из такого сплава изготовлены международные эталоны метра и килограмма.

Глава 27

# ПЕРВАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

К подгруппе меди относятся три элемента — *медь, серебро* и *золото*. Подобно атомам щелочных металлов, атомы всех этих элементов имеют на внешней электронной оболочке по одному электрону; но предпоследняя их электронная оболочка содержит, в отличие от атомов щелочных металлов, восемнадцать электронов. Все элементы подгруппы меди — предпоследние члены декад $d$-элементов. Однако их атомы содержат на $(n-1)d$-подоболочке не 9, а 10 электронов. Это объясняется тем, что структура $(n-1)d^{10}ns^1$ более устойчива, чем структура $(n-1)d^9ns^2$.

В табл. 27.1 приведены некоторые физические константы, характеризующие элементы подгруппы меди.

*Таблица 27.1. Некоторые свойства меди и ее аналогов*

| Строение внешней и предвнешней электронных оболочек атома | Cu<br>$3s^2p^6d^{10}4s^1$ | Ag<br>$4s^2p^6d^{10}5s^1$ | Au<br>$5s^2p^6d^{10}6s^1$ |
|---|---|---|---|
| Радиус атома, пм | 128 | 144 | 144 |
| Энергия ионизации $Э \to Э^+$, эВ | 7,73 | 7,57 | 9,23 |
| Радиус иона $Э^+$, пм | 98 | 113 | 137 |
| Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °С, кДж на 1 моль атомов | 339 | 286 | 354 |
| Плотность, г/см$^3$ | 8,96 | 10,5 | 19,3 |
| Температура плавления, °С | 1083 | 960,5 | 1063 |
| Температура кипения, °С | 2543 | 2167 | 2880 |
| Стандартный электродный потенциал процесса $Э^+ + e^- = Э$, В | 0,520 | 0,799 | 1,691 |

Сравнивая данные табл. 27.1 с соответствующими величинами для щелочных металлов (табл. 14.2), можно видеть, что радиусы атомов меди, серебра и золота меньше радиусов атомов металлов главной подгруппы. Это обусловливает значительно бóльшую плотность, высокие температуры плавления и большие величины энтальпии атомизации рассматриваемых металлов; меньшие по размеру атомы располагаются в решетке более плотно, вследствие чего силы притяжения между ними велики.

Малый радиус атомов объясняет также более высокие значения энергии ионизации металлов этой подгруппы, чем щелочных металлов. Это приводит к большим различиям в химических свойствах металлов обеих подгрупп. Элементы подгруппы меди — малоактивные металлы. Они с трудом окисляются, и, наоборот, их ионы легко восстанавливаются; они не разлагают воду, гидроксиды их являются сравнительно слабыми основаниями. В ряду напряжений они стоят после водорода. В то же время восемнадцатиэлектронный слой, устойчивый у других элементов, здесь еще не вполне стабилизировался и способен к частичной потере электронов. Так, медь наряду с однозарядными катионами образует и двухзарядные, которые для нее даже более характерны. Точно так

же для золота степень окисления +3 более характерна, чем +1. Степень окисления серебра в его обычных соединениях равна +1; однако известны соединения со степенью окисления серебра +2 и +3.

Все элементы подгруппы меди — хорошие комплексообразователи.

## 27.1. Медь (Cuprum)

Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико [0,01% (масс.)], однако она чаще, чем другие металлы, встречается в самородном состоянии, причем самородки меди достигают значительной величины. Этим, а также сравнительной легкостью обработки меди объясняется то, что она ранее других металлов была использована человеком.

В настоящее время медь добывают из руд. Последние, в зависимости от характера входящих в их состав соединений, подразделяют на оксидные и сульфидные. Сульфидные руды имеют наибольшее значение, поскольку из них выплавляется 80% всей добываемой меди.

Важнейшими минералами, входящими в состав медных руд, являются: *халькозин*, или *медный блеск*, $Cu_2S$; *халькопирит*, или *медный колчедан*, $CuFeS_2$; *малахит* $Cu(CO_3)(OH)_2$. В России богатые месторождения медных руд находятся на Урале.

Медные руды, как правило, содержат большое количество пустой породы, так что непосредственное получение из них меди экономически невыгодно. Поэтому в металлургии меди особенно важную роль играет обогащение (обычно флотационный метод), позволяющее использовать руды с небольшим содержанием меди.

Выплавка меди из ее сульфидных руд или концентратов представляет собой сложный процесс. Обычно он слагается из следующих операций: обжиг, плавка, конвертирование, огневое и электролитическое рафинирование. В ходе обжига большая часть сульфидов примесных элементов превращается в оксиды. Так, главная примесь большинства медных руд пирит $FeS_2$ превращается в $Fe_2O_3$. Газы, отходящие при обжиге, содержат $SO_2$ и используются для получения серной кислоты.

Получающиеся в ходе обжига оксиды железа, цинка и других примесей отделяются в виде шлака при плавке. Основной же продукт плавки — жидкий штейн ($Cu_2S$ с примесью FeS) поступает в конвертор, где через него продувают воздух. В ходе конвертирования выделяется диоксид серы и получается черновая, или сырая, медь.

Для извлечения ценных спутников (Au, Ag, Te и др.) и для удаления вредных примесей черновая медь подвергается огневому, а затем электролитическому рафинированию. В ходе огневого рафинирования жидкая медь насыщается кислородом. При этом примеси железа, цинка, кобальта окисляются, переходят в шлак и удаляются. Медь же разливают в формы. Получающиеся отливки служат анодами при электролитическом рафинировании (см. разд. 38.1).

Чистая медь — тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатываемый в тонкие листы. Она очень хорошо проводит теплоту и электрический ток, уступая в этом отношении только серебру. В сухом воздухе медь почти не изменяется, так как образующаяся на ее поверхности тончайшая пленка оксидов (придающая меди более темный цвет) служит хорошей защитой от дальнейшего окисления. Но в присутствии влаги и диоксида углерода поверхность меди покрывается зеленоватым налетом дигидроксида карбоната меди (II) $Cu_2(CO_3)(OH)_2$. При нагревании на воздухе в интервале температур 200—375 °C медь окисляется до черного оксида меди (II) CuO. При более высоких температурах на ее поверхности образуется двухслойная окалина: поверхностный слой представляет собой оксид меди (II), а внутренний – красный оксид меди (I) $Cu_2O$. Ввиду высокой теплопроводности, электрической проводимости, ковкости, хороших литейных качеств, большого сопротивления на разрыв и химической стойкости медь широко используется в промышленности.



Большие количества чистой электролитической меди (около 40% всей добываемой меди) идут на изготовление электрических проводов и кабелей. Из меди изготовляют различную промышленную аппаратуру: котлы, перегонные кубы и т. п.

Широкое применение в машиностроительной промышленности, а также в электротехнике и других производствах имеют различные сплавы меди с другими металлами. Важнейшими из них являются *латуни* (сплавы меди с цинком), *медноникелевые сплавы* и *бронзы* (см. разд. 32.2, 33.3).

В химическом отношении медь является малоактивным металлом. Однако с галогенами она реагирует уже при комнатной температуре, например, с влажным хлором образует хлорид $CuCl_2$. О взаимодействии меди с кислородом воздуха говорилось выше. При нагревании медь взаимодействует и с серой, образуя сульфид $Cu_2S$.

Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты на медь не действуют. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O\,.$$

В очень концентрированной соляной кислоте медь может быть растворена с образованием комплексного соединения:

$$2Cu + 4HCl \;=\; \underset{\text{дихлорокупрат(I) водорода}}{2H[CuCl_2]} \;+\; H_2\,.$$

За счет образования малодиссоциированного комплексного иона электродный потенциал системы $Cu + 2Cl^- - e^- = [CuCl_2]^-$ сдвигается в область отрицательных значений так, что оказывается возможным окисление меди ионом водорода.

Летучие соединения меди окрашивают несветящее пламя газовой горелки в сине-зеленый цвет.

Известны соединения, в которых медь имеет степень окисления один, два и три. Их можно рассматривать как производные соответствующих оксидов: $Cu_2O$, CuO и $Cu_2O_3$.

Соединения меди (I), в общем, менее устойчивы, чем соединения меди (II). Оксид $Cu_2O_3$ и его производные весьма нестойки.

**Соединения меди (I).** *Оксид меди* (I) $Cu_2O$ встречается в природе в виде минерала *куприта*. Искусственно он может быть получен путем нагревания раствора соли меди (II) со щелочью и каким-нибудь сильным восстановителем, например формалином или глюкозой. При нагревании образуется осадок красного оксида меди (I).

В паре с металлической медью $Cu_2O$ применяется в купроксных выпрямителях переменного тока.

При действии на $Cu_2O$ соляной кислоты получается бесцветный раствор *хлорида меди* (I) CuCl. Если разбавить этот раствор водой, то хлорид меди (I) выпадает в виде белого творожистого осадка, нерастворимого в воде. Он может быть получен также кипячением раствора хлорида меди (II) $CuCl_2$ с металлической медью в солянокислой среде:

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl\,.$$

**Соединения меди (II).** *Оксид меди* (II) CuO — черное вещество, встречающееся в природе (например, в виде минерала *тенорита*). Его можно легко

получить прокаливанием дигидроксида карбоната меди (II) $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ или нитрата меди (II) $Cu(NO_3)_2$. Оксид меди (II) проявляет окислительные свойства. При нагревании с различными органическими веществами CuO окисляет их, превращая углерод в диоксид углерода, а водород — в воду и восстанавливаясь при этом в металлическую медь. Этой реакцией пользуются при элементном анализе органических веществ для определения содержания в них углерода и водорода.

*Гидроксид меди* (II) $Cu(OH)_2$ осаждается из растворов солей меди (II) в виде голубой студенистой массы при действии щелочей. Уже при слабом нагревании даже под водой он разлагается, превращаясь в черный оксид меди (II).

Гидроксид меди (II) — очень слабое амфотерное основание. Поэтому растворы солей меди (II) в большинстве случаев имеют кислую реакцию, а со слабыми кислотами они образуют основные соли.

Важнейшими из солей меди (II) являются следующие.

*Сульфат меди* (II) $CuSO_4$ в безводном состоянии представляет собой белый порошок, который при поглощении воды синеет. Поэтому он применяется для обнаружения следов влаги в органических жидкостях. Водный раствор сульфата меди имеет характерный сине-голубой цвет. Эта окраска свойственна гидратированным ионам $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, поэтому такую же окраску имеют все разбавленные растворы солей меди (II), если только они не содержат каких-либо окрашенных анионов. Из водных растворов сульфат меди кристаллизуется с пятью молекулами воды, образуя прозрачные синие кристаллы. В таком виде он называется медным купоросом (см. разд. 18.2.5).

*Дигидрат хлорида меди* (II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Образует темно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде. Очень концентрированные растворы хлорида меди (II) имеют зеленый цвет, разбавленные — сине-голубой.

*Тригидрат нитрата меди* (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Получается при растворении меди в азотной кислоте. При нагревании синие кристаллы гидрата нитрата меди сначала теряют воду, а затем легко разлагаются с выделением кислорода и бурого диоксида азота, переходя в оксид меди (II).

*Дигидроксид карбонат меди* (II) $Cu_2(CO_3)(OH)_2$. Встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего красивый изумрудно-зеленый цвет. Искусственно приготовляется действием $Na_2CO_3$ на растворы солей меди (II):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(CO_3)(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow .$$

Применяется для получения хлорида меди (II), для приготовления синих и зеленых минеральных красок, а также в пиротехнике.

*Гидрат ацетата меди* (II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Получается обработкой металлической меди или оксида меди (II) уксусной кислотой. Обычно представляет собой смесь основных солей различного состава и цвета (зеленого и сине-зеленого). Под названием *ярь-медянка* применяется для приготовления масляной краски.

*Смешанный ацетат — арсенит меди* (II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu_3(AsO_3)_2$. Применяется под названием *парижская зелень* для уничтожения вредителей растений.

Из солей меди вырабатывают большое количество разнообразных минеральных красок: зеленых, синих, коричневых, фиолетовых и черных. *Все соли меди ядовиты*, поэтому медную посуду *лудят*, т. е. покрывают внутри слоем олова, чтобы предотвратить возможность образования медных солей.

*Купраты металлов.* В настоящее время наибольшее количество высокотемпературных сверхпроводников получено на основе купратов различных металлов (см. разд. 33.4). Среди купратов металлов найдены эффективные катализаторы важных химических реакций, например, катализаторы окисления CO и восстановления NO.



**Комплексные соединения меди.** Характерное свойство двухзарядных ионов меди — их способность соединяться с молекулами аммиака с образованием комплексных ионов.

При взаимодействии сульфата меди (II) с аммиаком происходит реакция

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

или в ионной форме:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$

Подобно сульфату меди (II) реагируют с аммиаком и другие соли двухвалентной меди. Во всех этих случаях получаются темно-синие растворы, содержащие комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Гидроксид меди (II) тоже растворяется в аммиаке с образованием темно-синего раствора, содержащего ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-.$$

Получающийся раствор обладает способностью растворять целлюлозу (вату, фильтровальную бумагу и т. п.) и применяется при изготовлении одного из видов искусственного волокна (см. разд. 35.1).

Гидроксид меди (II) растворяется также в очень концентрированных растворах щелочей, образуя сине-фиолетовые растворы гидроксокупратов (II) — солей, содержащих комплексный ион $[Cu(OH)_4]^{2-}$:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows 2Na_2[Cu(OH)_4],$$

или в ионной форме:

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Cu(OH)_4]^{2-}.$$

Данные комплексы очень нестойки и при разбавлении щелочных растворов водой разлагаются, выделяя гидроксид меди (II) в осадок. Из других комплексных анионов меди (II) отметим ионы $[CuCl_4]^{2-}$, образующиеся в концентрированных растворах хлорида меди (II) и обусловливающие их зеленую окраску:

$$CuCl_2 + 2Cl^- \rightleftarrows [CuCl_4]^{2-}.$$

При разбавлении растворов водой ионы $[CuCl_4]^{2-}$ превращаются в обычные гидратированные ионы меди $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ и зеленая окраска растворов переходит в сине-голубую:

$$[CuCl_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-.$$

Медь принадлежит к числу микроэлементов (см. разд. 39.4).

## 27.2. Серебро (Argentum)

Серебро распространено в природе значительно меньше, чем медь; содержание его в земной коре составляет всего $10^{-5}$% (масс.). В некоторых местах (например, в Канаде) серебро встречается в самородном состоянии, но большую часть серебра получают из его соединений. Самой важной серебряной рудой является *серебряный блеск*, или *аргентит*, $Ag_2S$.

В качестве примеси серебро присутствует почти во всех медных и особенно свинцовых рудах. Из этих руд и получают около 80% всего добываемого серебра.

В России серебро получают главным образом из серебряно-свинцовых руд, месторождения которых имеются на Урале, Алтае.

Чистое серебро — очень мягкий, тягучий металл, оно лучше всех металлов проводит теплоту и электрический ток.

На практике чистое серебро вследствие мягкости почти не применяется: обычно его сплавляют с большим или меньшим количеством меди. Сплавы серебра

служат для изготовления ювелирных и бытовых изделий, монет, лабораторной посуды [1]. Серебро используется для покрытия им других металлов, а также радиодеталей в целях повышения их электрической проводимости и устойчивости к коррозии. Часть добываемого серебра расходуется на изготовление серебряно-цинковых аккумуляторов (см. разд. 38.4).

Серебро — малоактивный металл. В атмосфере воздуха оно не окисляется ни при комнатных температурах, ни при нагревании. Часто наблюдаемое почернение серебряных предметов — результат образования на их поверхности черного сульфида серебра $Ag_2S$. Это происходит под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода (см. разд. 18.2.3), а также при соприкосновении серебряных предметов с пищевыми продуктами, содержащими соединения серы.

В ряду напряжений серебро расположено значительно дальше водорода. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты на него не действуют. Растворяют серебро обычно в концентрированной азотной кислоте, которая взаимодействует с ним согласно уравнению:

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O\,.$$

Серебро образует один ряд солей, растворы которых содержат бесцветные катионы $Ag^+$.

*Оксид серебра* (I) $Ag_2O$. При действии щелочей на растворы солей серебра можно ожидать получения AgOH, но вместо него выпадает бурый осадок оксида серебра (I):

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O\,.$$

Оксид серебра (I) незначительно растворяется в воде (0,017 г/л). Получающийся раствор имеет щелочную реакцию и, подобно щелочам, осаждает гидроксиды некоторых металлов из растворов их солей. Очевидно, в растворе содержится гидроксид серебра AgOH, представляющий собой довольно сильное основание. Последнее подтверждается тем, что соли серебра не гидролизуются.

Кроме оксида серебра (I) известны оксиды AgO и $Ag_2O_3$.

Наибольшее значение имеют следующие соли серебра.

*Нитрат серебра* $AgNO_3$ образует бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Применяется в производстве фотоматериалов, при изготовлении зеркал, в гальванотехнике. В медицине его раствор называется *ляписом*.

*Хлорид серебра* AgCl образуется в виде белого творожистого нерастворимого в воде и кислотах осадка при взаимодействии ионов серебра с хлорид-ионами. На свету хлорид серебра постепенно темнеет, разлагаясь с выделением металлического серебра. Такими же свойствами обладают бромид и иодид серебра, имеющие в отличие от хлорида серебра желтоватый цвет. Напротив, фторид серебра AgF растворим в воде.

**Комплексные соединения серебра.** Подобно меди, серебро обладает склонностью к образованию комплексных соединений.

Многие нерастворимые в воде соединения серебра, например оксид серебра (I) и хлорид серебра, легко растворяются в водном растворе аммиака. Причина растворения заключается в образовании комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Комплексные цианистые соединения серебра применяются для гальванического серебрения, так как при электролизе растворов этих солей на поверхности изделий осаждается плотный слой мелкокристаллического серебра. При пропускании тока через раствор $K[Ag(CN)_2]$ серебро выделяется на катоде за счет

[1] Содержание серебра или золота в сплаве указывает проба, которая ставится на изделии в виде клейма. В нашей стране применяется метрическая система проб. Метрическая проба показывает, сколько единиц массы драгоценного металла содержится в 1000 единицах массы сплава. Наиболее распространены изделия из серебра 800 и 875 пробы, из золота — 583 и 750.



незначительного количества ионов серебра, которое получается вследствие диссоциации комплексного аниона:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-\,.$$

Все соединения серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра. Если к аммиачному раствору оксида серебра (I), находящемуся в стеклянном сосуде, прибавить в качестве восстановителя немного глюкозы или формалина, то металлическое серебро выделяется в виде плотного блестящего зеркального слоя на поверхности стекла. Этим способом готовят зеркала, а также серебрят внутреннюю поверхность стекла в сосудах Дьюара и в термосах для уменьшения потери теплоты лучеиспусканием.

Соли серебра, особенно хлорид и бромид, ввиду их способности разлагаться под влиянием света с выделением металлического серебра, широко используются для изготовления фотоматериалов — пленки, бумаги, пластинок. Фотоматериалы обычно представляют собой светочувствительную суспензию AgBr в желатине, слой которой нанесен на целлулоид, бумагу или стекло.

При экспозиции в тех местах светочувствительного слоя, где на него попал свет, образуются мельчайшие зародыши кристаллов металлического серебра. Это — скрытое изображение фотографируемого предмета. При проявлении с помощью восстановителей бромид серебра восстанавливается до серебра, причем скорость восстановления тем больше, чем выше концентрация зародышей в данном месте слоя. Получается видимое изображение, которое является обращенным, или негативным, изображением, поскольку степень почернения в каждом месте светочувствительного слоя тем больше, чем выше была его освещенность при экспозиции:

$$2AgBr + C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow 2Ag + C_6H_4O_2 + 2HBr.$$

гидрохинон — основной компонент проявителя

В ходе закрепления (фиксирования) из светочувствительного слоя удаляется неразложившийся бромид серебра. Это происходит в результате взаимодействии между AgBr и веществом закрепителя — тиосульфатом натрия. При этой реакции получается растворимая комплексная соль:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr\,.$$

Далее негатив накладывают на фотобумагу и подвергают действию света — «печатают». При этом наиболее освещенными оказываются те места фотобумаги, которые находятся против светлых мест негатива. Поэтому в ходе печатания соотношение между светом и тенью меняется на обратное и становится отвечающим сфотографированному объекту. Это — позитивное изображение.

Ионы серебра подавляют развитие бактерий и уже в очень низкой концентрации (около $10^{-10}$ моль/л) стерилизуют питьевую воду. В медицине для дезинфекции слизистых оболочек применяются стабилизированные специальными добавками коллоидные растворы серебра (протаргол, колларгол и др.).

## 27.3. Золото (Aurum)

Золото встречается в природе почти исключительно в самородном состоянии, главным образом в виде мелких зерен, вкрапленных в кварц или содержащихся в кварцевом песке. В небольших количествах золото встречается в сульфидных

рудах железа, свинца и меди. Следы его открыты в морской воде. Общее содержание золота в земной коре составляет всего $5 \cdot 10^{-7}\%$ (масс.).

В России месторождения золота находятся в Сибири и на Урале. Крупные месторождения золота имеются в Южной Африке, на Аляске, в Канаде и Австралии.

Золото отделяется от песка и измельченной кварцевой породы промыванием водой которая уносит частицы песка, как более легкие, или обработкой песка жидкостями, растворяющими золото. Чаще всего применяется раствор цианида натрия NaCN, в котором золото растворяется в присутствии кислорода с образованием комплексных анионов $[Au(CN)_2]^-$:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-.$$

Из полученного раствора золото выделяют цинком:

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au.$$

Осажденное золото обрабатывают для отделения от него цинка разбавленной серной кислотой, промывают и высушивают. Дальнейшая очистка золота от примесей (главным образом от серебра) производится обработкой его горячей концентрированной серной кислотой или путем электролиза.

Метод извлечения золота из руд с помощью растворов цианидов калия или натрия был разработан в 1843 г. П. Р. Багратионом. Этот метод, принадлежащий к гидрометаллургическим способам получения металлов, в настоящее время наиболее распространен в металлургии золота.

Золото — ярко-желтый блестящий металл. Оно очень ковко и пластично; путем прокатки из него можно получить листочки толщиной менее 0,0002 мм, а из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 3,5 км. Золото — прекрасный проводник теплоты и электрического тока, уступающий в этом отношении только серебру и меди.

Ввиду мягкости золото употребляется в сплавах, обычно с серебром или медью. Эти сплавы применяются для электрических контактов, для зубопротезирования, в ювелирном деле.

В химическом отношении золото — малоактивный металл. На воздухе оно не изменяется, даже при сильном нагревании. Кислоты в отдельности не действуют на золото, но в смеси соляной и азотной кислот (царской водке) золото легко растворяется. Так же легко растворяется золото в хлорной воде и в аэрируемых (продуваемых воздухом) растворах цианидов щелочных металлов. Ртуть тоже растворяет золото, образуя амальгаму, которая при содержании более 15% золота становится твердой.

Известны два ряда соединений золота, отвечающие степеням окисления +1 и +3. Так, золото образует два оксида — *оксид золота* (I) $Au_2O$ и *оксид золота* (III) $Au_2O_3$. Более устойчивы соединения, в которых золото имеет степень окисления +3.

При растворении золота в царской водке получается комплексная *тетрахлорозолотая кислота* (*тетрахлороаурат* (III) *водорода*) $H[AuCl_4]$, гидрат которой кристаллизуется в виде светло-желтых игл состава $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (обычный продажный препарат золота). Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты, например $Na[AuCl_4]$, в растворах которых золото находится в виде комплексного аниона $[AuCl_4]^-$.

Если осторожно нагревать тетрахлорозолотую кислоту, то она разлагается с выделением HCl и красновато-коричневых кристаллов *хлорида золота* (III) $AuCl_3$.

Щелочи осаждают из растворов тетрахлорозолотой кислоты бурый гидроксид золота (III) $Au(OH)_3$, называемый также *золотой кислотой*, так как это вещество обладает слабокислотными свойствами и образует соли. При 100 °C золотая кислота теряет воду, превращаясь в бурый оксид золота (III) $Au_2O_3$. При нагревании хлорида золота (III) в струе диоксида углерода до 180 °C получается *хлорид золота* (I) AuCl в виде белого малорастворимого в воде вещества. Из растворов хлорида золота (I) щелочи осаждают фиолетовый оксид золота (I) $Au_2O$.

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота.

Глава 28

# ВТОРАЯ ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА

Элементы этой подгруппы — *цинк, кадмий* и *ртуть* — характеризуются наличием двух электронов на внешней электронной оболочке атома и восемнадцати на предыдущей.

В табл. 28.1 приведены некоторые свойства этих металлов. Восстановительные свойства элементов подгруппы цинка выражены значительно слабее, чем у элементов главной подгруппы. Это объясняется меньшими размерами атомов и, соответственно, более высокими энергиями ионизации этих элементов по сравнению с соответствующими элементами главной подгруппы (ср. данные табл. 14.3 и 28.1).

У атомов цинка, кадмия и ртути, как и у атомов элементов подгруппы меди, $d$-подуровень второй снаружи электронной оболочки целиком заполнен и вполне стабилен. Удаление с него электронов требует очень большой затраты энергии. Поэтому рассматриваемые элементы проявляют в своих соединениях степень окисления +2. Ртуть, кроме того, образует соединения, в которых ее степень окисления равна +1; но, как будет показано ниже (см. разд. 28.3), и в этих соединениях ртуть следует считать двухвалентной.

*Таблица 28.1. Некоторые свойства элементов побочной подгруппы второй группы*

| Строение внешней и предвнешней электронных оболочек атома | Zn<br>$3s^2p^6d^{10}4s^2$ | Cd<br>$4s^2p^6d^{10}5s^2$ | Hg<br>$5s^2p^6d^{10}6s^2$ |
|---|---|---|---|
| Радиус атома, пм | 139 | 156 | 160 |
| Энергия ионизации | | | |
| Э → Э$^+$, эВ | 9,39 | 8,99 | 10,44 |
| Э$^+$ → Э$^{2+}$, эВ | 17,96 | 16,91 | 18,75 |
| Радиус иона Э$^{2+}$, пм | 83 | 99 | 112 |
| Стандартная энтальпия атомизации металла при 25 °C, кДж на 1 моль атомов | 130,5 | 111,7 | 61,5 |
| Плотность, г/см$^3$ | 7,13 | 8,65 | 13,546* |
| Температура плавления, °C | 419,5 | 321,0 | −38,89 |
| Температура кипения, °C | 906 | 767 | 356,66 |
| Стандартный электродный потенциал процесса Э$^{2+}$+2e$^-$=Э, В | −0,763 | −0,403 | 0,850 |

* При 20 °C.

Характерной особенностью элементов подгруппы цинка, сближающей их с элементами подгруппы меди, является их склонность к комплексообразованию.

## 28.1. Цинк (Zincum)

Главные природные соединения цинка, из которых его добывают, — минералы *галмей* $ZnCO_3$ и *цинковая обманка* ZnS. Общее содержание цинка в земной коре составляет приблизительно 0,01% (масс.).

Большинство цинковых руд содержат небольшие количества цинка, поэтому их предварительно обогащают, получая *цинковый концентрат*. Последний





подвергают обжигу; при этом сульфид цинка превращается в оксид:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow .$$

Обжиг ведется в многоподовых или в шахтных печах. В последнее время при обжиге цинковых руд широко применяется обжиг в «кипящем слое».

Метод обработки мелко раздробленных твердых материалов в так называемом «кипящем слое» получил широкое распространение в различных отраслях промышленности. Этот метод заключается в следующем. Через слой порошкообразного материала, помещенного на решетке, продувают снизу воздух (или какой-либо газ) с такой скоростью, что его струи пронизывают и интенсивно перемешивают материал, приводя его как бы в «кипящее» состояние. Такое состояние твердого материала часто называют «псевдоожиженным», так как кипеть могут только вещества, находящиеся в жидком состоянии.

Благодаря тесному соприкосновению твердого материала с газом химические реакции в «кипящем слое» протекают с большой скоростью. Применение обжига в «кипящем слое» дает повышение производительности обжиговых печей в 3—4 раза при более полном извлечении цинка из концентрата.

Метод весьма эффективен при обжиге сульфидных руд и концентратов, сублимации сравнительно летучих металлов, прокаливании, охлаждении и сушке различных веществ.

Из обожженного концентрата цинк извлекают, восстанавливая его коксом и отгоняя образующиеся пары цинка.

Другой метод восстановления цинка заключается в электролитическом выделении его из сульфата. Последний получается обработкой обожженных концентратов серной кислотой.

Цинк — голубовато-серебристый металл. При комнатной температуре он довольно хрупок, но при 100—150 °C он хорошо гнется и прокатывается в листы. При нагревании выше 200 °C цинк становится очень хрупким. На воздухе он покрывается тонким слоем оксида или основного карбоната, предохраняющим его от дальнейшего окисления. Вода почти не действует на цинк, хотя он и стоит в ряду напряжений значительно раньше водорода. Это объясняется тем, что образующийся на поверхности цинка при взаимодействии его с водой гидроксид практически нерастворим и препятствует дальнейшему течению реакции. В разбавленных же кислотах цинк легко растворяется с образованием соответствующих солей. Кроме того, цинк, подобно бериллию и другим металлам, образующим амфотерные гидроксиды, растворяется в щелочах. Если сильно нагреть цинк в атмосфере воздуха, то пары его воспламеняются и сгорают зеленовато-белым пламенем, образуя ZnO.

Применение цинка очень разнообразно. Значительная часть его идет для нанесения покрытий на железные и стальные изделия, предназначенные для работы в атмосферных условиях или в воде. При этом цинковые покрытия в течение многих лет хорошо защищают основной металл от коррозии. Однако в условиях высокой влажности воздуха при значительных колебаниях температуры, а также в морской воде цинковые покрытия неэффективны. Широкое промышленное использование имеют сплавы цинка с алюминием, медью и магнием. С медью цинк образует важную группу сплавов — латуни (см. разд. 32.2). Значительное количество цинка расходуется для изготовления гальванических элементов (см. разд. 38.3).

Механические и коррозионные свойства цинка зависят от присутствия в нем небольших количеств примесей других металлов.

Например, примесь железа повышает хрупкость цинка и его сплавов и затрудняет их обработку, а также резко увеличивает скорость коррозии цинка в

кислотах. Поэтому высококачественные сплавы цинка содержат очень малые количества примесей других металлов. Например, примесь свинца не должна превышать 0,01%, а железа — 0,1%.

*Оксид цинка* ZnO — рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Оксид цинка применяется для изготовления белой масляной краски (цинковые белила), в медицине и косметике (для приготовления различных мазей); значительная часть получаемого оксида цинка используется в качестве наполнителя резины.

*Гидроксид цинка* $Zn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей цинка:

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2\downarrow .$$

Осадок легко растворяется в кислотах с образованием солей цинка и в избытке щелочей с образованием *цинкатов*. Таким образом, гидроксид цинка — амфотерное соединение. Так, с NaOH протекают реакции:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O \quad \text{— в расплавах;}$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4] \quad \text{— в водных растворах}$$

Как и в случае бериллатов (см. разд. 14.3.1), при образовании цинкатов происходит не только замещение водорода в $Zn(OH)_2$ на металл, но и присоединение гидроксид-ионов. В частности, в твердом состоянии выделены *гидроксоцинкаты*, отвечающие формулам $Na[Zn(OH)_3]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_6]$.

Растворение металлического цинка в щелочах тоже сопровождается образованием гидроксоцинкатов, например:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow .$$

Гидроксид цинка растворяется также в водном растворе аммиака. При этом образуются комплексные ионы $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- .$$

$Zn(OH)_2$ — слабый электролит. Поэтому все соли цинка, в том числе и цинкаты, в водной среде гидролизуются.

*Сульфат цинка* $ZnSO_4$. Из водного раствора выделяется в виде кристаллогидрата состава $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и в таком виде называется *цинковым купоросом*. Применяется при крашении и ситцепечатании, при гальваническом цинковании (в качестве главного компонента электролита), в медицине, а также служит исходным веществом для получения других соединений цинка.

*Хлорид цинка* $ZnCl_2$. Эту соль трудно получить в безводном состоянии. Обычно она содержит около 5% воды и основного хлорида. Раствор $ZnCl_2$ применяется для травления металлов; при паянии он способствует удалению оксидов с поверхности металла в момент пайки. Для этой же цели при пайке и сварке металлов применяется тетрахлороцинкат аммония $(NH_4)_2[ZnCl_4]$.

*Сульфид цинка* ZnS. Это — один из немногих сульфидов, имеющих белый цвет. Сульфид цинка получается при действии сульфидов щелочных металлов или аммония на соли цинка:

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS\downarrow .$$

Сульфид цинка, а также оксид цинка входят в группу веществ, обладающих способностью *люминесцировать* — испускать холодное свечение в результате действия на них лучистой энергии или электронов. Явление люминесценции широко используется в науке и технике. Так, большое значение приобрел люминесцентный анализ, люминесцентные лампы применяются для освещения, люминесцентные экраны — важнейшая часть электронно-лучевых приборов.



Люминесцентный анализ основан на различном характере свечения разных веществ. Он дает возможность устанавливать присутствие очень малых количеств веществ в смесях, а также обнаруживать различия между предметами, которые в видимом свете представляются одинаковыми. С его помощью сортируют стекла, семена, обнаруживают микродефекты в металлических изделиях. Он применяется при поисках битумных и нефтяных месторождений, урановых руд. Люминесцентный анализ играет важную роль в судебной медицине и криминалистике, позволяя устанавливать природу различных пятен, обнаруживать фальсификацию документов и тайнопись. Чувствительность этого вида анализа очень велика. Кроме того, для его проведения не нужно разрушать анализируемое тело, что в некоторых случаях очень важно.

В люминесцентных лампах дневного света находящиеся в них пары́ ртути при прохождении электрического тока испускают ультрафиолетовое излучение, которое вызывает свечение веществ, покрывающих тонким слоем внутреннюю поверхность лампы. Эти вещества — *люминофоры* — можно подобрать так, чтобы их излучение по своему спектральному составу приближалось к дневному свету.

Огромное значение имеет применение люминофоров в различных электронно-лучевых приборах: катодных осциллографах, телевизорах и других. Экраны телевизора обычно изготовляют из сульфида цинка.

## 28.2. Кадмий (Cadmium)

По своим свойствам кадмий сходен с цинком и обычно содержится как примесь в цинковых рудах. По распространенности в природе он значительно уступает цинку; содержание кадмия в земной коре составляет всего около $10^{-5}$% (масс.).

Получают кадмий из отходов цинкового производства путем обработки последних серной кислотой с последующим выделением металлического кадмия цинком:

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd .$$

Для очистки полученный продукт растворяют в разбавленной серной кислоте и подвергают электролизу.

Кадмий представляет собой серебристо-белый, мягкий, ковкий, тягучий металл. В ряду напряжений он стоит дальше цинка, но впереди водорода и вытесняет последний из кислот. Поскольку $Cd(OH)_2$ — слабый электролит, то соли кадмия гидролизуются и их растворы имеют кислую реакцию.

Кадмий сильно поглощает медленные нейтроны. Поэтому кадмиевые стержни применяют в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции. Кадмий используется в щелочных аккумуляторах (см.разд. 38.4), входит как компонент в некоторые сплавы (см. разд. 32.2). Несмотря на сравнительно высокую стоимость, кадмий применяется для кадмирования стальных изделий, так как он несет на своей поверхности оксидную пленку, обладающую защитным действием. В морской воде и в некоторых других условиях кадмированные стальные изделия более эффективно противостоят коррозии, чем оцинкованные.

При сильном накаливании кадмий сгорает, превращаясь в бурый оксид кадмия CdO.

*Гидроксид кадмия* $Cd(OH)_2$ в отличие от гидроксида цинка не обладает заметно выраженными кислотными свойствами и практически не растворяется в щелочах.

Из солей кадмия отметим *сульфид кадмия* CdS, выпадающий в виде желтого осадка из растворов солей кадмия при действии сероводорода. Сульфид кадмия применяется для изготовления желтой краски и цветных стекол.

*Все растворимые в воде и в разбавленных кислотах соединения кадмия ядовиты.* Весьма опасно также вдыхание воздуха, содержащего «дым» оксида кадмия.

## 28.3. Ртуть (Hydrargyrum)

Ртуть мало распространена в природе; содержание ее в земной коре составляет всего около $10^{-6}\%$ (масс.). Изредка ртуть встречается в самородном виде, вкрапленная в горные породы; но главным образом она находится в природе в виде ярко-красного сульфида ртути $HgS$, или *киновари*. Этот минерал применяется для изготовления красной краски.

Из киновари металлическую ртуть получают обжигом руды. При этом ртуть выделяется в виде паров и конденсируется в охлаждаемом приемнике:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 .$$

Ртуть — единственный металл, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии. Она широко используется в химической промышленности: в качестве катода при электролитическом производстве гидроксида натрия и хлора, как катализатор при получении многих органических соединений и при растворении урановых блоков (в атомной энергетике). Ее применяют для изготовления ламп дневного света (см. разд. 28.1), кварцевых ламп, манометров и термометров. В горном деле ртутью пользуются для отделения золота от неметаллических примесей.

Ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы, образуя с ними частью жидкие, частью твердые сплавы, называемые *амальгамами*. При этом нередко получаются химические соединения ртути с металлами.

Амальгама натрия широко применяется в качестве восстановителя. Амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов.

Особенно легко образуется амальгама золота, вследствие чего золотые изделия не должны соприкасаться с ртутью. Железо не образует амальгамы, поэтому ртуть можно перевозить в стальных сосудах.

Ртуть обычно содержит в виде примеси другие металлы. Бóльшую часть примесей можно удалить, взбалтывая ртуть с раствором нитрата ртути (II); при этом металлы, стоящие в ряду напряжений до ртути (а к ним относится большинство металлов), переходят в раствор, вытесняя из него эквивалентное количество ртути. Полная очистка ртути достигается путем ее многократной перегонки, лучше всего под уменьшенным давлением.

*Пары́ ртути очень ядовиты и могут вызвать тяжелое отравление.* Для этого достаточно даже того ничтожного количества паров, которое образуется при комнатной температуре. Поэтому при всех работах с ртутью необходимо быть очень осторожным. Не следует держать открытыми сосуды с ртутью, все работы с ней надо проводить на эмалированных или железных подносах. Очень опасна ртуть, пролитая на пол. При падении она разбивается на множество мелких капель, которые попадают в щели и могут в течение длительного времени отравлять атмосферу. Поэтому, если ртуть пролилась на пол, необходимо немедленно и тщательно собрать ее с помощью пылесоса или пипетки с грушей. Для удаления ртути можно пользоваться также специальными реактивами (демеркуризаторами). В качестве последних применяют порошок серы, 20%-ный раствор $FeCl_3$, эмульсию из минерального масла и воды, содержащую порошкообразные серу и йод, 10%-ый раствор $KMnO_4$, подкисленный соляной кислотой.

Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна вследствие высокой энергии ионизации ее атомов (см. табл. 28.1). Соляная и разбавленная серная кислота, а также щелочи не действуют на ртуть. Легко растворяется ртуть в азотной кислоте. Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании.

На воздухе ртуть при комнатной температуре не окисляется. При продолжительном нагревании до температуры, близкой к температуре кипения, ртуть соединяется с кислородом воздуха, образуя красный *оксид ртути* (II) $HgO$, который при более сильном нагревании снова распадается на ртуть и кислород. В этом соединении степень окисления ртути равна +2. Известен и другой оксид ртути черного цвета, в котором степень окисления ртути равна +1, — *оксид ртути* (I) $Hg_2O$.



Во всех соединениях ртути (I) атомы ртути связаны между собой, образуя двухвалентные группы — $Hg_2$ — (—Hg—Hg—).

Следовательно, ртуть двухвалентна и в этих соединениях, но одна единица валентности каждого атома ртути затрачивается здесь на связь с другим атомом ртути. Эта связь сохраняется и в растворах солей ртути (I), которые содержат ионы ртути. Таким образом, состав солей ртути (I), содержащих одновалентный кислотный остаток R, следует изображать не эмпирической формулой $HgR$, а формулой $Hg_2R_2$ (например, $Hg_2Cl_2$).

Одна из особенностей ртути заключается в том, что для нее неизвестны гидроксиды. В тех случаях, когда можно было бы ожидать их образования, получаются безводные оксиды. Так, при действии щелочей на растворы солей ртути (I) получается буровато-черный осадок оксида ртути (I):

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O\downarrow + H_2O .$$

Точно так же из растворов солей ртути (II) щелочи осаждают оксид ртути (II):

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO\downarrow + H_2O .$$

Образующийся осадок имеет желтый цвет, но при нагревании переходит в красную модификацию оксида ртути (II).

*Нитрат ртути* (I) $Hg_2(NO_3)_2$ — одна из немногих растворимых солей ртути (I). Получается при действии разбавленной холодной азотной кислоты на избыток ртути:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O .$$

*Хлорид ртути* (I) $Hg_2Cl_2$, или *каломель*, представляет собой белый, нерастворимый в воде порошок. Его приготовляют, нагревая смесь $HgCl_2$ с ртутью:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2 .$$

Каломель может быть получена также действием соляной кислоты или хлорида натрия на растворимые соли ртути (I):

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\downarrow .$$

*Нитрат ртути* (II) $Hg(NO_3)_2$ получается при действии избытка горячей азотной кислоты на ртуть. Хорошо растворим в воде. В разбавленных растворах при отсутствии свободной кислоты гидролизуется с образованием белого осадка основной соли $HgO{\cdot}Hg(NO_3)_2$. При нагревании с большим количеством воды основная соль также разлагается, в результате чего получается оксид ртути (II).

*Хлорид ртути* (II), или *сулема*, $HgCl_2$ может быть получен непосредственным взаимодействием ртути с хлором. Это бесцветное вещество, сравнительно мало растворимое в холодной воде (6,6 г в 100 г воды при 20 °С). Однако с повышением температуры растворимость сулемы сильно возрастает, достигая при 100 °С 58 г в 100 г воды. Из раствора $HgCl_2$ кристаллизуется в виде длинных блестящих призм. Обычно эту соль получают, нагревая сульфат ртути (II) с хлоридом натрия:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2 .$$

Образующаяся сулема сублимируется; от последнего слова она и получила свое название.

Водный раствор сулемы практически не проводит электрического тока. Таким образом, сулема — одна из немногих солей, которые почти не диссоциируют в

водном растворе на ионы. Как указывалось в разд. 4.6.1, это объясняется сильной поляризующей способностью иона $Hg^{2+}$.

*Сулема, как и все растворимые соли ртути, — сильный яд.* Она используется для протравливания семян, дубления кожи, получения других соединений ртути, при крашении тканей, как катализатор в органическом синтезе и как дезинфицирующее средство.

*Йодид ртути* (II) $HgI_2$ выпадает в виде красивого оранжево-красного осадка при действии раствора йодида калия на соли ртути (II):

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2\downarrow .$$

В избытке йодида калия соль легко растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли $K_2[HgI_4]$:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4] .$$

*Сульфид ртути* (II) HgS встречается в природе (см. выше). Искусственно он может быть получен в виде вещества черного цвета прямым соединением серы со ртутью или действием сероводорода на растворы солей ртути (II).

При нагревании без доступа воздуха черный сульфид ртути (II) превращается в красное кристаллическое видоизменение — киноварь.

Глава 29

# ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

## 29.1. Общая характеристика органических соединений

Соединения углерода (за исключением некоторых наиболее простых) издавна получили название органических соединений, так как в природе они встречаются почти исключительно в организмах животных и растений, принимают участие в жизненных процессах или же являются продуктами жизнедеятельности или распада организмов. В отличие от *органических соединений*, такие вещества, как песок, глина, различные минералы, вода, оксиды углерода, угольная кислота, ее соли и другие, встречающиеся в «неживой природе», получили название *неорганических* или *минеральных* веществ.

Деление веществ на органические и неорганические возникло вследствие своеобразия органических соединений, обладающих специфическими свойствами. Долгое время считалось, что углеродсодержащие вещества, образующиеся в организмах, в принципе, невозможно получать путем синтеза из неорганических соединений.

В настоящее время путем синтеза получают множество органических соединений. Бóлее того, оказалось, что многие органические вещества гораздо проще и дешевле получать синтетически, чем выделять из природных продуктов. Наибольшим успехом химии 50—60-х годов XX века явился первый синтез простых белков — гормона инсулина и фермента[1] рибонуклеазы. Таким образом доказана возможность синтетического получения даже белков — наиболее сложных органических веществ, являющихся непременными участниками жизненных процессов.

С развитием синтеза органических соединений была уничтожена грань, отделяющая эти соединения от неорганических, однако название «органические соединения» сохранилось. Большинство известных в настоящее время соединений углерода в организмах даже не встречаются, а получены искусственным путем.

## 29.2. Отличительные особенности органических соединений

Число изученных в настоящее время соединений углерода чрезвычайно велико. Но при всем многообразии природных органических веществ, они обычно состоят из небольшого числа элементов; в их состав, кроме углерода, почти всегда входит водород, часто кислород и азот, иногда сера, хлор, бром и йод. Эти элементы были названы *органогенами* (т. е. элементами, порождающими органические молекулы).

Среди органических соединений особенно распространено *явление изомерии* (см. разд. 29.3). Имеется множество соединений углерода, обладающих одинаковым качественным и количественным составом и одинаковой молекулярной

[1] *Гормоны* — вещества, выделяемые железами внутренней секреции — регуляторы важнейших функций организма животных и человека (так, инсулин - гормон поджелудочной железы, - регулятор сахарного обмена). *Ферменты* — см. разд. 6.2.6.

массой, но совершенно различными физическими, а зачастую и химическими свойствами. Например, состав $C_2H_6O$ и, соответственно, молекулярную массу 46,07 имеют два различных изомерных органических вещества: этиловый спирт — жидкость, кипящая при 78,4 °С, смешивающаяся с водой в любых соотношениях, и диметиловый эфир — газ, почти не растворимый в воде и существенно отличающийся от этилового спирта по химическим свойствам.

Явление изомерии обусловливает огромное многообразие органических веществ.

В отличие от минеральных органические вещества своеобразно ведут себя при нагревании. Их температуры плавления не превышают 350—400 °С, в большинстве же они плавятся ниже 200—100 °С. При нагревании без доступа воздуха органические вещества могут подвергаться глубоким изменениям, в результате которых образуются новые вещества, обладающие совершенно иными свойствами, или же (при температурах порядка 400—600 °С) — полному разложению и обугливанию. Если же вести нагревание в присутствии кислорода воздуха или других окислителей, то органические вещества обычно полностью сгорают [2]; при этом входящие в их состав углерод и водород целиком превращаются в диоксид углерода и воду, а азот обычно выделяется в свободном состоянии [3].

Одной из важных особенностей органических соединений, которая накладывает отпечаток на все их химические свойства, является характер связей между атомами в их молекулах. В подавляющем большинстве эти связи имеют ярко выраженный ковалентный характер. Поэтому органические вещества в большинстве неэлектролиты, не диссоциируют в растворах на ионы и сравнительно медленно взаимодействуют друг с другом. Время, необходимое для завершения реакций между органическими веществами, обычно измеряется часами, а иногда и днями. Вот почему в органической химии применение различных катализаторов имеет особенно большое значение.

Наконец, следует еще раз подчеркнуть исключительную биологическую роль органических соединений. Многие из них являются непосредственными носителями, участниками или продуктами процессов, протекающих в живых организмах, или же — такие, как ферменты, гормоны, витамины и др. — биологическими катализаторами, инициаторами и регуляторами этих процессов.

## 29.3. Теория химического строения органических соединений

Химическая природа органических соединений, свойства, отличающие их от соединений неорганических, а также их многообразие нашли объяснение в сформулированной Бутлеровым в 1861 г. теории химического строения (см. разд. 4.2).

Согласно этой теории, свойства соединений определяются их качественным и количественным составом, химическим строением, т. е. последовательным порядком соединения между собой образующих молекулу атомов, и их взаимным влиянием. Теория строения органических соединений, развитая и дополненная новейшими воззрениями в области химии и физики атомов и молекул, особенно представлениями о пространственной структуре молекул, о природе химических

[2] Лишь синтетически получены пенные органические вещества, отличающиеся исключительной устойчивостью к действию окислителей и высоких температур. Таковы, например, перфторуглероды (перфторпарафины или перфторалканы), фторопласт и др.

[3] На этом основан количественный анализ органических веществ: содержание углерода и водорода в сгоревшем веществе определяют по количеству образовавшихся $CO_2$ и $H_2O$, выделившийся $N_2$ измеряют непосредственно по объему, а содержание кислорода устанавливают по разности между массой сгоревшего вещества и массой содержавшихся в нем других элементов.

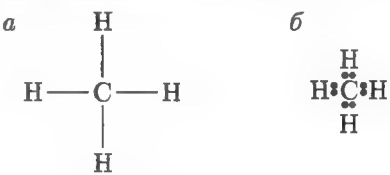


связей и о характере взаимного влияния атомов, составляет теоретическую основу органической химии.

В современной теории строения органических соединений основными являются следующие положения:

1. Все особенности органических соединений определяются, прежде всего, свойствами элемента углерода.

В соответствии с местом, которое углерод занимает в периодической системе, во внешней электронной оболочке его атома имеются четыре электрона. Он не проявляет выраженной склонности отдавать или присоединять электроны, занимает в этом отношении промежуточное положение между металлами и неметаллами и образует ковалентные связи. Структура внешней электронной оболочки атома углерода может быть представлена следующими схемами:




Возбужденный атом углерода может участвовать в образовании четырех ковалентных связей. Поэтому в подавляющем большинстве своих соединений углерод проявляет ковалентность, равную четырем.

Так, простейшее органическое соединение углеводород *метан* имеет состав $CH_4$. Строение его можно изобразить структурой (*а*) или электронно-структурной (или электронной) (*б*) формулами:

*а*

```
     H
     |
H — C — H
     |
     H
```

*б*

```
  H
H:C:H
  H
```

Электронная формула показывает, что атом углерода в молекуле метана имеет устойчивую восьмиэлектронную внешнюю оболочку (электронный октет), а атомы водорода — устойчивую двухэлектронную оболочку (электронный дублет).

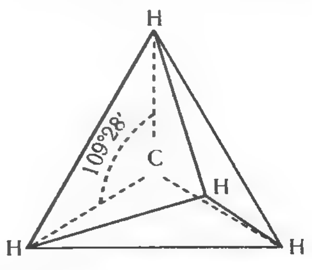



**Рис. 29.1. Тетраэдрическая модель молекулы метана.**

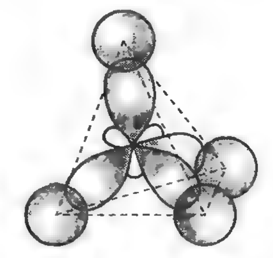


**Рис. 29.2. Схема образования σ-связей в молекуле метана.**

Все четыре ковалентных связи углерода в метане (и в других подобных соединениях) равноценны и симметрично направлены в пространстве. Атом углерода находится как бы в центре тетраэдра (правильной четырехгранной пирамиды), а четыре соединенных с ним атома (в случае метана — четыре атома водорода) — в вершинах тетраэдра (рис. 29.1). Углы между направлениями любой пары связей (валентные углы углерода) одинаковы и составляют 109°28′.

Такой тетраэдрической направленности всех четырех одинаковых (по прочности и длине) ковалентных $\sigma$-связей атома углерода с другими атомами отвечает $sp^3$-гибридизация его валентных орбиталей (см. разд. 4.5.6 и рис. 29.2). Данная геометрия следует и из концепции отталкивания электронных пар валентной оболочки углерода, когда четыре связывающих электронные пары стремятся удалиться, как можно дальше друг от друга (см. разд. 4.5.5). Химическая связь в таких соединениях углерода в значительной мере локализована между парами атомов и двухэлектронна. В этой связи предполагается, что коллективные свойства молекулы, т. е. свойства, определяемые движением сразу всех электронов, будут аддитивными. Экспериментальные данные во многих случаях подтверждают это. В молекулах с тетраэдрическими связями атомов углерода длины химических связей и их прочность для одной и той же пары атомов приблизительно постоянны.

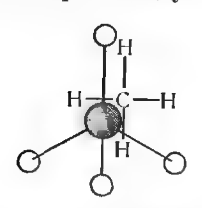



**Рис. 29.3. Шариковая модель молекулы метана.**

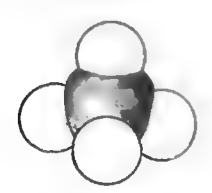


**Рис. 29.4. Сегментовая модель молекулы метана.**

Тетраэдрическое строение молекулы метана наглядно выражается ее пространственными моделями — шариковой (рис. 29.3) или сегментовой (рис. 29.4). Белые шарики (сегменты) изображают атомы водорода, черные — углерода. Шариковая модель характеризует лишь взаимное пространственное расположение атомов, сегментовая — дает, кроме того, представление об относительных межатомных расстояниях (расстояниях между ядрами атомов) и размерах атомов.

При изучении свойств молекул, таких как реакционная способность, существенными являются сведения об эффективных расстояниях действия валентносвязанных атомов в других (кроме направления действия химической связи) направлениях. Эти расстояния в совокупности определяют эффективный объем атомов и групп, входящих в состав молекулы. В разд. 4.9 мы видели, что две молекулы могут сблизиться только на расстояние, определяемое балансом сил межмолекулярного притяжения и отталкивания электронных оболочек атомов, взаимодействующих молекул. Эти силы являются универсальными и называются ван-дер-ваальсовыми. Вокруг ядра каждого атома можно мысленно описать сферу, радиус которой равен среднему расстоянию, ближе которого резко возрастают силы отталкивания электронных оболочек сближающихся атомов. На расстояниях, больших данного радиуса, ван-дер-ваальсовы силы притяжения преобладают над силами отталкивания. Такой радиус называется *ван-дер-ваальсовым* радиусом атома. Если молекулу представить с учетом того, как ее атомы заполняют пространство своими ван-дер-ваальсовыми сферами, то получается так называемая модель Стюарта—Бриглеба или сегментовая модель. Модели Стюарта-Бриглеба построены из шаровых сегментов. При получении шаровых сегментов часть ван-дер-ваальсовой сферы данного атома, располагающаяся в направлении ковалентной связи с другим атомом, удалена. Значения ван-дер-ваальсовых радиусов органогенных элементов следующие, пм:

| H | C | N | O | S | Cl | Br | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 145 | 135 | 122 | 154 | 158 | 170 | 182 |

Как показано на рис. 29.3, структурная формула метана может рассматриваться как проекция его пространственной модели на плоскость чертежа.

Метод молекулярных орбиталей также предсказывает тетраэдрическую структуру метана, как отвечающую наименьшему отталкиванию ядер атомов молекулы (см. разд. 4.5.6). Однако только последовательное применение



метода МО позволяет объяснить не только пространственную структуру соединений углерода, но и их спектральные свойства, реакционную способность.

2. Исключительным свойством углерода, обусловливающим многообразие органических соединений, является способность его атомов соединяться прочными ковалентными связями друг с другом, образуя углеродные цепи практически неограниченной длины

··· —C—C—C—C—C— ···

Валентности атомов углерода, не пошедшие на взаимное соединение, используются для присоединения других атомов или групп (в углеводородах — для присоединения водорода).

Так, углеводороды *этан* ($C_2H_6$) и *пропан* ($C_3H_8$) содержат цепи соответственно из двух и трех атомов углерода. Строение их выражают следующие структурные и электронные формулы:

$H_3C—CH_3$ (H:C:C:H с точками) — Этан

$H_3C—CH_2—CH_3$ (H:C:C:C:H с точками) — Пропан

Известны соединения, содержащие в цепях сотни и более атомов углерода.

Наращивание углеродной цепи на один атом углерода ведет к увеличению состава на группу $CH_2$. Такое количественное изменение состава приводит к новому соединению, обладающему несколько иными свойствами, т. е. уже качественно отличающемуся от исходного соединения; однако общий характер соединений сохраняется. Так, кроме углеводородов метана ($CH_4$), этана ($C_2H_6$), пропана ($C_3H_8$) существуют *бутан* ($C_4H_{10}$), *пентан* ($C_5H_{12}$) и т. д. Таким образом, в огромном многообразии органических веществ могут быть выделены *ряды однотипных соединений*, в которых каждый последующий член отличается от предыдущего на группу $CH_2$. Такие ряды называют *гомологическими рядами*, их члены по отношению друг к другу являются *гомологами*, а существование таких рядов называется *явлением гомологии*.

Следовательно, углеводороды метан, этан, пропан, бутан и т. д. — гомологи одного и того же ряда, который называют *рядом предельных*, или *насыщенных, углеводородов* (*алканов*) или, по первому представителю, — *рядом метана*.

Вследствие тетраэдрической направленности связей углерода, его атомы, входящие в цепь, располагаются не на прямой, а зигзагообразно, причем, благодаря возможности вращения атомов вокруг оси связи, цепь в пространстве может принимать различные *формы* (*конформации*):

а — 109°28′; б — 109°28′; в — 109°28′

Такая структура цепей дает возможность сближаться концевым (*б*) или другим не смежным атомам углерода (*в*); в результате возникновения связи между

этими атомами углеродные цепи могут замыкаться в кольца (циклы), например:

Таким образом, многообразие органических соединений определяется и тем, что при одинаковом числе атомов углерода в молекуле возможны соединения с открытой, незамкнутой цепью углеродных атомов, а также вещества, молекулы которых содержат циклы (*циклические соединения*).

3. Ковалентные связи между атомами углерода, образованные одной парой обобщенных электронов, называют *простыми* (или *ординарными*) связями.

Связь между атомами углерода может осуществляться не одной, а двумя или тремя общими парами электронов. Тогда получаются цепи с *кратными* — *двойными* или *тройными* связями; эти связи можно изобразить следующим образом:

$$>C=C< \qquad -C\equiv C-$$

Простейшие соединения, содержащие кратные связи, — углеводороды *этилен* (с двойной связью) и *ацетилен* (с тройной связью):

$$H_2C=CH_2 \qquad H-C\equiv C-H$$

$$H_2C::CH_2 \qquad H:C:::C:H$$

Углеводороды с кратными связями называются *непредельными* или *ненасыщенными*. Этилен и ацетилен — первые представители двух гомологических рядов — *этиленовых* и *ацетиленовых* углеводородов.

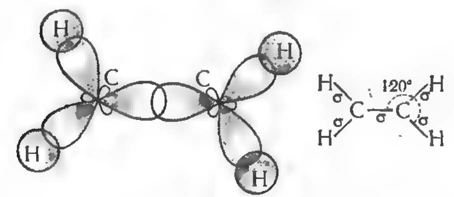


**Рис. 29.5. Схема образования σ-связей в молекуле этана.**

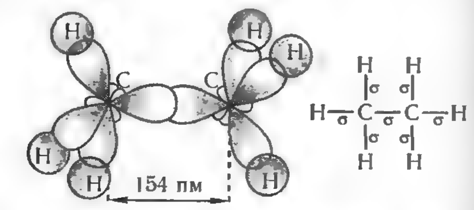


**Рис. 29.6. Схема образования σ-связей в молекуле этилена.**

Простая ковалентная связь C—C, образованная перекрыванием двух $sp^3$-гибридных электронных облаков по линии, соединяющей центры атомов (по оси связи), как, например, в этане (рис. 29.5), представляет собой σ-связь. Связи C—H также являются σ-связями — они образуются перекрыванием по оси связи $sp^3$-гибридного облака атома C и шарового облака 1*s*-электрона атома H.

Природа кратных углерод-углеродных связей несколько иная. Так, в молекуле этилена при образовании двойной ковалентной связи C=C в каждом из атомов углерода в гибридизации участвует одна *s*-орбиталь и только две *p*-орбитали ($sp^2$-гибридизация); одна из *p*-орбиталей каждого атома C не гибридизуется. В результате образуются три $sp^2$-гибридных электронных облака, которые участвуют в образовании трех σ-связей. Всего в молекуле этилена пять σ-связей



(четыре C—H и одна C—C); все они расположены в одной плоскости под углами около 120° друг к другу (рис. 29.6).

Таким образом, одна из электронных пар в связи C=C осуществляет σ-связь, а вторая — образуется *p*-электронами, не участвующими в гибридизации; их облака сохраняют форму объемной восьмерки («гантели»), ориентированы перпендикулярно к плоскости, в которой расположены σ-связи, и перекрываются над и под этой плоскостью (рис. 29.7), образуя π-связь. Следовательно, двойная связь C=C представляет собой сочетание одной σ- и одной π-связей.

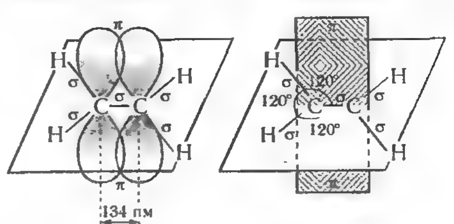


**Рис. 29.7. Схема образования π-связи в молекуле этилена.**

**Рис. 29.8. Схема образования π-связей в молекуле ацетилена.**

Тройная связь C≡C (или C⋮⋮C) является сочетанием одной σ-связи и двух π-связей. Например, при образовании молекулы ацетилена в каждом из атомов углерода в гибридизации участвует одна *s*-орбиталь и только одна *p*-орбиталь (*sp*-гибридизация); в результате образуются два *sp*-гибридных электронных облака, участвующих в образовании двух σ-связей. Облака двух *p*-электронов каждого атома C не гибридизуются и участвуют в образовании двух π-связей. Таким образом, в ацетилене всего три σ-связи (одна C—C и две C—H), направленные вдоль одной прямой, и две π-связи, ориентированные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 29.8).

Кратные (т. е. двойные и тройные) связи при реакциях легко превращаются в простые; тройная вначале переходит в двойную, а последняя — в простую. Это обусловлено их высокой реакционной способностью и имеет место при присоединении каких-либо атомов к паре атомов углерода, связанных кратной связью.

Переход кратных связей в простые объясняется тем, что обычно π-связи обладают меньшей прочностью и поэтому большей лабильностью по сравнению с σ-связями. При образовании π-связей *p*-электронные облака с параллельными осями перекрываются в значительно меньшей степени, чем электронные облака, перекрывающиеся по оси связи (т. е. гибридные, *s*-электронные или ориентированные вдоль оси связи *p*-электронные облака).

Энергия разрыва связи C≡C составляет 535 кДж/моль, связи C=C 423 кДж/моль, а связи C—C только 264 кДж/моль.

Из сказанного следует, что в формулах две черточки из трех в связи C≡C и одна черточка из двух в связи C=C выражают связи менее прочные, чем простая связь C—C. Поэтому π-связи углерода в структурных формулах часто указывают не сплошной, а штриховой чертой: $>C\text{=}\!\!\text{-}\,C<$ и $-C\equiv C-$.

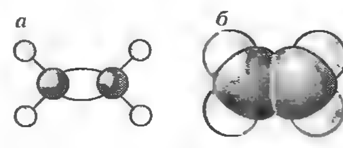


**Рис. 29.9. Модели молекулы этилена:** *а* — шариковая; *б* — сегментовая.

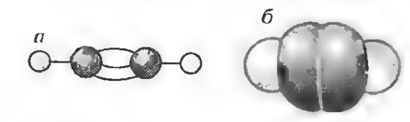


**Рис. 29.10. Модели молекулы ацетилена:** *а* — шариковая; *б* — сегментовая.

На рис. 29.9 и 29.10 представлены шариковые и сегментовые пространственные модели соединений с двойной (этилен) и с тройной (ацетилен) связями.

4. Теория строения объяснила многочисленные случаи изомерии органических соединений.

Цепи из атомов углерода могут быть неразветвленными или разветвленными:

```
 |    |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |
—C—  C —  C —  C —  C —  C—          —C — C —  C —  C —  C —  C—
 |    |    |    |    |    |            |    |    |    |    |    |
                                          —C—     —C—
                                           |        |
                                                  —C—
                                                    |
```

Так, состав $C_5H_{12}$ имеют три предельных углеводорода (пентана) с различным строением цепей — один с неразветвленной цепью (*нормального строения*) и два с разветвленной (*изостроения*):

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

пентан

```
        CH3                              CH3
        |                                |
CH3 — CH — CH2 — CH3            CH3 — C — CH3
                                         |
                                         CH3
```

изопентаны

Состав $C_4H_8$ имеют три непредельных углеводорода (бутилена) — два нормального строения, но изомерные по положению двойной связи и один — изостроения:

```
                                                           CH3
                                                           |
CH2═CH—CH2—CH3        CH3—CH═CH—CH3              CH2═ C — CH3
```

бутилены изобутилен

Этим непредельным соединениям изомерны два циклических углеводорода, также имеющие состав $C_4H_8$ и изомерные друг другу по величине цикла:

```
H2C — CH2                CH2
 |     |                /   \
H2C — CH2            H2C —— CH — CH3
```

циклобутан метилциклопропан

При одном и том же составе соединения могут различаться по строению вследствие различного положения в углеродной цепи и других, не углеродных, атомов, например:

```
CH3 — CH2 — CH2          CH3 — CH — CH3
             |                 |
             Br                Br
```

изомеры бромистого пропила $C_3H_7Br$

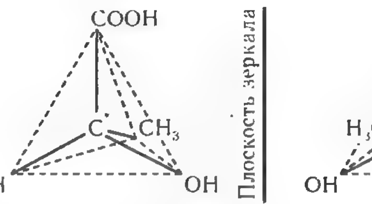
$CH_3—CH_2—OH$ — этиловый спирт $C_2H_6O$

$CH_3—O—CH_3$ — диметиловый эфир $C_2H_6O$



Изомерия может быть обусловлена не только различным порядком соединения атомов. Известно несколько видов *пространственной изомерии* (*стереоизомерии*), заключающейся в том, что соответствующие изомеры (*стереоизомеры*) при одинаковом составе и порядке соединения атомов отличаются различным расположением атомов (или групп атомов) в пространстве.

Так, если в соединении имеется атом углерода, связанный о четырьмя разными атомами или группами атомов (*асимметрический атом*), то возможны две пространственно-изомерные формы такого соединения. На рис. 29.11 представлены две тетраэдрические модели молочной кислоты $CH_3—{}^*CH(OH)—COOH$, в которых асимметрический атом углерода (он в формуле помечен звездочкой) находится в центре тетраэдра.



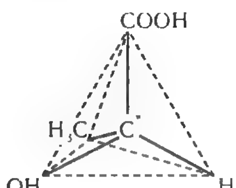



**Рис. 29.11. Тетраэдрические модели молекул зеркальных изомеров молочной кислоты.**

Нетрудно заметить, что эти модели невозможно совместить в пространстве: они построены зеркально и отображают пространственную конфигурацию молекул двух различных веществ (в данном примере молочных кислот), отличающихся некоторыми физическими, а главным образом, биологическими свойствами. Такая изомерия называется *зеркальной стереоизомерией*, а соответствующие изомеры *зеркальными изомерами*. Стереоизомеры с асимметрическими атомами, в том числе и зеркальные, различаются по оптическим свойствам, а именно по влиянию на пропускаемый через них поляризованный свет; поэтому их называют также *оптическими изомерами*. Различие в пространственном строении зеркальных изомеров может быть представлено и при помощи структурных формул, в которых показано различное расположение атомных групп при асимметрическом атоме; например, для приведенных на рис. 29.11 зеркальных изомеров молочной кислоты:

```
       COOH          |            COOH
        |            |             |
H — C* — OH    Плоскость   HO — C* — H
        |         зеркала          |
       CH3           |            CH3
```

Как уже указано, атомы углерода, соединенные двойной связью, лежат в одной плоскости с четырьмя связями, соединяющими их с другими атомами. углы между направлениями этих связей приблизительно одинаковы (рис. 29.7). Когда с каждым из атомов углерода при двойной связи соединены различные атомы или группы, возможна так называемая *геометрическая* стереоизомерия, или *цис-транс*-изомерия. Примером могут служить пространственные геометрические изомеры дихлорэтилена $CHCl═CHCl$:

```
Cl        Cl          Cl        H
  \      /              \      /
   C == C                C == C
  /      \              /      \
H         H           H         Cl
```

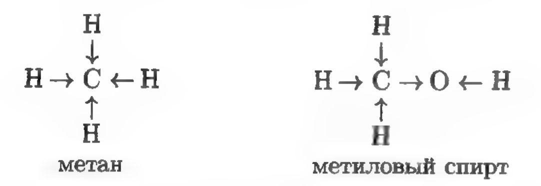
*цис*-дихлорэтилен (темп. кип. 60 °С)

*транс*-дихлорэтилен (темп. кип. 48 °С)

В молекулах одного изомера атомы хлора расположены по одну сторону двойной связи, а в молекулах другого — по разные стороны. Первая конфигурация называется *цис*-, вторая — *транс*- конфигурацией. Геометрические изомеры отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам. Существование их обусловлено тем, что двойная связь исключает возможность свободного вращения соединенных ею атомов вокруг оси связи (такое вращение требует разрыва $\pi$-связи; см. рис. 29.7).

5. Взаимное влияние в молекулах органических веществ проявляют прежде всего атомы, непосредственно связанные друг с другом. В этом случае оно определяется характером химической связи между ними, степенью различия в их относительной электроотрицательности и, следовательно, степенью полярности связи.

Например, если судить по суммарным формулам, то в молекуле метана ($CH_4$) и в молекуле метилового спирта ($CH_4O$) все четыре атома водорода должны обладать одинаковыми свойствами. Но, как будет показано дальше, в метиловом спирте один из атомов водорода способен замещаться щелочным металлом, тогда как в метане атомы водорода такой способности не проявляют. Это объясняется тем, что в спирте атом водорода непосредственно связан не с углеродом, а с кислородом




В приведенных структурных формулах стрелками на черточках связей условно показано смещение пар электронов, образующих ковалентную связь, вследствие различной электроотрицательности атомов. В метане такое смещение в связи H→C невелико, поскольку электроотрицательность углерода (2,6) лишь незначительно превышает электроотрицательность водорода (2,2). При этом молекула метана симметрична. В молекуле же спирта связь O←H значительно поляризована, поскольку кислород (электроотрицательность 3,5) гораздо больше оттягивает на себя электронную пару; поэтому атом водорода, соединенный с атомом кислорода, приобретает большую подвижность, т. е. легче отрывается в виде протона.

В органических молекулах проявляется также взаимное влияние атомов, не связанных друг с другом непосредственно. Так, в метиловом спирте под влиянием кислорода увеличивается реакционная способность не только атома водорода, связанного с кислородом, но и атомов водорода, непосредственно с кислородом не связанных, а соединенных с углеродом. Благодаря этому метиловый спирт довольно легко окисляется, тогда как метан относительно устойчив к действию окислителей. Это объясняется тем, что кислород гидроксильной группы значительно оттягивает на себя пару электронов в связи $C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$, соединяющей его с углеродом, электроотрицательность которого меньше. В результате эффективный заряд атома углерода становится положительным, что вызывает дополнительное смещение пар электронов также и в связях H→C в метиловом спирте, сравнительно с теми же связями в молекуле метана. При действии окислителей атомы H, связанные с тем же атомом углерода, с которым связана группа OH, значительно легче, чем в углеводородах, отрываются и соединяются с кислородом, образуя воду. При этом атом углерода, связанный с группой OH, подвергается дальнейшему окислению (см. разд. 29.12).



Взаимное влияние атомов, непосредственно друг с другом не связанных, может передаваться на значительное расстояние по цепи атомов углерода и объясняется смещением плотности электронных облаков во всей молекуле под влиянием имеющихся в ней различных по электроотрицательности атомов или групп. Взаимное влияние может передаваться и через пространство, окружающее молекулу, — в результате перекрывания электронных облаков сближающихся атомов.

## 29.4. Классификация органических соединений

В зависимости от строения углеродных цепей, среди органических соединений выделяют следующие три ряда.

*Соединения с открытой цепью атомов углерода, называемые также ациклическими, или соединения жирного ряда*[4]. В зависимости от характера связей между атомами углерода, эти соединения подразделяют на *предельные* (или *насыщенные*), содержащие в молекулах только простые (ординарные) связи, и *непредельные* (или *ненасыщенные*), в молекулах которых имеются кратные (двойные или тройные) связи между атомами углерода.

*Соединения с замкнутой цепью атомов углерода, или карбоциклические*. Эти соединения в свою очередь подразделяются на:

а) *соединения ароматического ряда*; они характеризуются наличием в молекулах особой циклической группировки из шести атомов углерода — *бензольного ароматического ядра*. Эта группировка отличается характером связей между атомами углерода и придает содержащим ее соединениям особые химические свойства, называемые *ароматическими свойствами* (см. разд. 29.8).

б) *алициклические соединения* — все остальные карбоциклические соединения. Они различаются по числу атомов углерода в цикле и, в зависимости от характера связей между этими атомами, могут быть предельными или непредельными.

*Гетероциклические соединения*. В молекулах этих соединений имеются циклы, включающие, кроме атомов углерода, также *гетероатомы*, т. е. атомы других элементов (кислорода, азота, серы).

Соединения каждого из указанных рядов подразделяются на *классы*.

В рядах ациклических (жирных) и карбоциклических соединений простейшими являются *углеводороды*, состоящие только из углерода и водорода. Все остальные соединения этих рядов рассматривают как производные углеводородов, образованные замещением одного, двух или нескольких атомов водорода в углеводородной молекуле другими атомами или группами атомов[5].

Остатки углеводородов, образующиеся при отнятии от их молекул одного, двух или нескольких атомов водорода, называют *углеводородными радикалами*; одновалентные радикалы обозначают символом R—, двухвалентные — символом —R— (или R<), трехвалентные – символом —R<.

[4] Последнее название возникло исторически: к первым изученным соединениям с длинными незамкнутыми углеродными цепями принадлежали кислоты, входящие в состав жиров.

[5] В ряду гетероциклических соединений при классификации за основу принимаются гетероциклические группировки — пятичленные, шестичленные и т. д., содержащие азот, кислород, серу.

Атомы или группы атомов, замещающие водород в углеводородной основе, образуют *функциональные*, или *характеристические группы*[6], обусловливающие общие химические свойства веществ, принадлежащих к одному и тому же классу производных углеводородов. Ниже приведены общие формулы и названия некоторых классов органических соединений (в скобках — формулы и названия функциональных групп).

*Галогенпроизводные углеводородов*

| | | | |
|---|---|---|---|
| $R{-}F$ | $R{-}Cl$ | $R{-}Br$ | $R{-}I$ |
| фторпроизводные | хлорпроизводные | бромпроизводные | йодпроизводные |

*Кислородсодержащие соединения*

$R{-}OH$
спирты и фенолы ($-OH$ — спиртовая или фенольная гидроксильная группа)

$R{-}O{-}R$ или $R{-}O{-}R'$
простые эфиры

$R{-}C(=O){-}H$
альдегиды

$R{-}C(=O){-}R$ или $R{-}C(=O){-}R'$
кетоны

$R{-}C(=O){-}OH$
карбоновые кислоты

($>C{=}O$ — карбонильная группа)

($-C(=O){-}OH$ — карбоксильная группа)

$R{-}C(=O){-}OR$ или $R{-}C(=O){-}OR'$
сложные эфиры

$R{-}C(=O){-}Cl$
хлорангидриды кислот

$R{-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}R$
ангидриды кислот

*Азотсодержащие соединения*

$R{-}NO_2$
нитросоединения

($-NO_2$ — нитрогруппа)

$R{-}NH_2$ $\quad$ $R{-}NH{-}R$ $\quad$ $R{-}N(R){-}R$
амины

($-NH_2$, $>NH$, $>N-$ — аминогруппы)

*Серосодержащие соединения*

$R{-}SH$
тиоспирты и тиофенолы ($-SH$ — сульфгидрильная или меркаптогруппа)

$R{-}S{-}R$
тиоэфиры или сульфиды

$R{-}SO_2OH$
сульфокислоты ($-SO_2OH$ — сульфогруппа)

---

[6] Термин *характеристические группы* принят систематической номенклатурой органических соединений, разрабатываемой Международным союзом теоретической и прикладной химии (номенклатура ИЮПАК, или IUPAC).



Возможны соединения с повторяющимися одинаковыми функциями:

$HO{-}R{-}OH$
двухатомные спирты

$R{-}C(=O){-}R'{-}C(=O){-}R$
дикетоны

$HO{-}C(=O){-}R{-}C(=O){-}OH$
двухосновные кислоты

Вещества, в которых имеются различные функциональные группы, называются *соединениями со смешанными функциями*, например:

$H_2N{-}R{-}OH$
аминоспирты

$HO{-}R{-}C(=O){-}OH$
гидрооксикислоты (спиртокислоты)

$H_2N{-}R{-}C(=O){-}OH$
аминокислоты

Соединения со смешанными функциями обладают двойственной природой. Например, аминокислоты проявляют одновременно свойства и аминов, и кислот, но и те и другие свойства несколько изменяются вследствие взаимовлияния функциональных групп.

Классы органических веществ весьма разнообразны; ниже вкратце рассмотрены лишь важнейшие из них.

## 29.5. Предельные (насыщенные) углеводороды

По правилам систематической номенклатуры ИЮПАК предельные углеводороды называются *алканами*. Часто встречается и их старое название — парафины, которое происходит от латинских слов *parum affinitatis* — лишенные сродства и отражает исключительную неактивность этих углеводородов в реакциях.

Простейший представитель класса предельных углеводородов — метан $CH_4$. Это бесцветный легкий горючий газ, не имеющий запаха и почти нерастворимый в воде. Температура его кипения равна $-161,5\,°C$, температура затвердевания $-182,5\,°C$.

Метан довольно часто встречается в природе. Он является основной составной частью *природного газа* газовых месторождений (до 97%), в значительном количестве содержится в *попутном нефтяном газе* (выделяющемся при добыче нефти), а также в *коксовом газе*. Выделяется со дна болот, прудов и стоячих вод, где он образуется при разложении растительных остатков без доступа воздуха, почему метан получил также название *болотного газа*. Наконец, метан постоянно скапливается в каменноугольных шахтах, где его называют *рудничным газом*.

Смесь метана с воздухом крайне взрывоопасна (особенно в соотношении 1 : 10).

Молекула метана характеризуется сравнительно большой прочностью. При обычных условиях метан активно (со взрывом) реагирует с фтором, очень медленно взаимодействует с хлором и почти не реагирует с бромом. Реакция с хлором или бромом ускоряется под действием света, а также при нагревании и заключается в последовательном *замещении атомов* водорода атомами галогена

с образованием *галогенпроизводных*, например:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

метилхлорид (хлорметан)

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl \text{ и т. д.}$$

дихлорметан

Метан горит синеватым или почти бесцветным пламенем, выделяя большое количество теплоты (879 кДж/моль). Однако при обычных условиях он не окисляется раствором перманганата калия (фиолетовая окраска раствора $KMnO_4$ при контакте с предельными углеводородами не исчезает).

Как уже было указано, метан — первый представитель гомологического ряда предельных или насыщенных углеводородов:

| $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ ... | $C_{10}H_{22}$ и т. д. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| метан | этан | пропан | бутан | пентан | гексан | декан |

В молекулах этих соединений все связи между атомами углерода простые (ординарные), атомы углерода максимально, до предела «насыщены» водородом. Состав любого из гомологов отвечает общей формуле $C_nH_{2n+2}$ (где $n$ — число атомов углерода); эта закономерность дает возможность написать формулу состава для предельного углеводорода с любым числом C-атомов, например $C_{18}H_{38}$ (октадекан), $C_{100}H_{202}$ (гектан).

Состав одновалентных радикалов, получаемых отнятием атома водорода от молекулы предельного углеводорода, выражает формула $C_n H_{2n+1}$—. Названия их образуются заменой окончания -ан в названии углеводорода окончанием -ил. Так, от метана производится *метил* $CH_3$—, от этана — *этил* $C_2H_5$—, от пропана — *пропил* $C_3H_7$— и т. д.

Как и в других гомологических рядах, в ряду метана проявляется всеобщий закон природы — закон перехода количественных изменений в качественные. Изменение состава молекулы на группу $CH_2$ каждый раз приводит к новому веществу, которое хотя и имеет много общего с соседними членами ряда, но вместе с тем по некоторым свойствам отличается от них. Различие гомологов ясно проявляется в их физических свойствах. Низшие члены ряда предельных углеводородов (от $CH_4$ до $C_4H_{10}$) — газы; средние члены (от $C_5H_{12}$ до $C_{16}H_{34}$) при температуре до 20 °C — жидкости, остальные при обычных условиях находятся в твердом состоянии. Во всех случаях температуры кипения и затвердевания тем выше, чем больше молекулярная масса углеводорода.

В то же время предельные углеводороды в химическом отношении подобны метану. Они весьма инертны, вступают лишь в реакции *замещения* водорода, протекающие крайне медленно, и не обесцвечивают на холоду растворы брома и перманганата калия.

Все предельные углеводороды горят и могут быть использованы в качестве топлива. Они входят в состав нефтей и продуктов их перегонки (см. разд. 36.1.2).

Как уже было указано, с увеличением числа C-атомов в молекулах резко возрастает число изомеров предельных углеводородов. Метан $CH_4$, этан $C_2H_6$ и пропан $C_3H_8$ не имеют изомеров; бутанов $C_4H_{10}$ существует два:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

бутан
(темп. кип. −0,5 °C;
темп. плав. −138,4 °C)

$$CH_3—\underset{}{CH}(CH_3)—CH_3$$

изобутан
(темп. кип. −11,7 °C;
темп. плав. −159,6 °C)



Изомерных пентанов $C_5H_{12}$ — три, гексанов $C_6H_{14}$ — пять, гептанов $C_7H_{16}$ — девять, октанов $C_8H_{18}$ — восемнадцать, нонанов $C_9H_{20}$ — тридцать пять. Все эти углеводороды получены. Деканов $C_{10}H_{22}$ может быть семьдесят пять, а формулу $C_{15}H_{32}$ могут иметь уже четыре тысячи триста сорок семь изомерных углеводородов. Для высших гомологов пока известны лишь некоторые изомеры, однако принципиальная возможность их существования предсказана и доказана А. М. Бутлеровым; им был осуществлен первый синтез углеводорода с разветвленной цепью — изобутана.

Как отдельные гомологи, так и изомеры отличаются друг от друга не только физическими, но и химическими свойствами. Сильная разветвленность углеродной цепи часто приводит к повышению температур замерзания, и высокое содержание таких углеводородов в бензинах может ограничивать возможность использования последних в зимних условиях.

Различие в химических свойствах сказывается, в частности, на склонности некоторых углеводородов, входящих в состав моторного топлива, к *детонации* (см. разд. 36.1.2).

## 29.6. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды

Простейший непредельный углеводород с двойной связью — *этилен* $C_2H_4$ или $CH_2{=}CH_2$, как уже указывалось, является родоначальником гомологического ряда непредельных *этиленовых* углеводородов:

| $C_2H_4$ | $C_3H_6$ | $C_4H_8$ | $C_5H_{10}$ | $C_6H_{12}$ ... | $C_{10}H_{20}$ и т. д. |
|---|---|---|---|---|---|
| этилен | пропилен | бутилен | амилен | гексилен | децилен |

Состав любого углеводорода этого ряда выражает общая формула $C_n H_{2n}$ (где $n$ — число атомов углерода).

Состав членов гомологического ряда непредельных ацетиленовых углеводородов (с тройной связью), родоначальником которых является *ацетилен* $C_2H_2$, или $CH{\equiv}CH$, выражается общей формулой $C_nH_{2n-2}$.

Общая формула $C_nH_{2n-2}$ выражает также состав углеводородов с двумя двойными связями; из них отметим *бутадиен* (или *дивинил*) $C_4H_6$ и *изопрен* $C_5H_8$, имеющие следующее строение:

$$CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$$

бутадиен (дивинил)

$$CH_2{=}C(CH_3)—CH{=}CH_2$$

изопрен

Раньше этиленовые углеводороды называли также *олефинами*, а углеводороды с двумя двойными связями — *диэтиленовыми*, или *диолефинами*. По систематической номенклатуре ИЮПАК углеводороды ряда этилена называют *алкенами*, с двумя двойными связями — *алкадиенами*, а ацетиленовые — *алкинами*.

Известны углеводороды с большим числом двойных (*полиены*) или тройных (*полиины*) связей.

Непредельные углеводороды могут быть получены из предельных путем каталитического отщепления водорода (реакция *дегидрирования*, или *дегидрогенизации*). Например, из содержащегося в попутном нефтяном газе этана получают этилен, а из бутана — бутадиен:

$$CH_3—CH_3 \xrightarrow[-H_2]{\text{катализатор}} CH_2{=}CH_2$$

этан — этилен или этен

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-2H_2]{\text{катализатор}} \underset{\text{бутадиен}}{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

Изопрен может быть получен дегидрированием изопентана:

$$\underset{\text{изопентан}}{CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-2H_2]{\text{катализатор}} \underset{\text{изопрен}}{CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2}$$

Важным источником получения этилена и его гомологов служат газообразные и жидкие продукты крекинга углеводородов нефти. ***Крекингом*** называют процесс расщепления углеводородов с длинными цепями на молекулы меньшей длины, происходящий в присутствии катализаторов (*каталитический крекинг*) или при нагревании предельных углеводородов до 500—700 °С под давлением (*термический крекинг*). Например:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2}$$

$$\underset{\text{гексан}}{CH_3-(CH_2)_4-CH_3} \longrightarrow \begin{cases} \underset{\text{бутан}}{CH_3-(CH_2)_2-CH_3} + \underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2} \\ \underset{\text{пропан}}{CH_3-CH_2-CH_3} + \underset{\text{пропилен}}{CH_2=CH-CH_3} \end{cases}$$

Крекинг нефтяных продуктов позволяет получать смеси низкокипящих углеводородов (например, бензин) из углеводородов с высокой температурой кипения. При крекинге наряду с предельными углеводородами всегда получаются и непредельные. Непредельные углеводороды, образующиеся при крекинге, а также полученные дегидрированием предельных углеводородов, содержащихся в попутных газах нефтедобычи, все шире используются в промышленности органического синтеза в качестве сырья для производства пластических масс, химических волокон, спиртов, каучукоподобных материалов, моющих средств, растворителей и других ценных продуктов.

Физические свойства этиленовых и ацетиленовых углеводородов в гомологических рядах изменяются с той же закономерностью, как и у предельных: низшие представители — газы, более сложные — жидкости, а затем — вещества с постепенно возрастающими температурами плавления и кипения, находящиеся при обычных условиях в твердом состоянии.

По химическим свойствам непредельные углеводороды резко отличаются от предельных; они исключительно реакционноспособны и вступают в разнообразные реакции *присоединения*. Такие реакции происходят путем присоединения атомов или групп атомов к атомам углерода, связанным двойной или тройной связью. При этом кратные связи довольно легко разрываются и превращаются в простые.

Так, этилен и ацетилен легко присоединяют бром, переходя в соответствующие ди- и тетрагалогенпроизводные:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{дибромэтан}}{CH_2Br-CH_2Br}$$

Реакция может служить для обнаружения непредельных углеводородов — бурая окраска брома быстро исчезает.

Другой качественной реакцией на наличие кратных связей служит окисление перманганатом калия: непредельные соединения окисляются очень легко с разрывом кратных связей, а фиолетовая окраска $KMnO_4$ при этом исчезает.



Важным свойством непредельных углеводородов является способность их молекул соединяться друг с другом или с молекулами других непредельных углеводородов (реакция *полимеризации*, разд. 31.1).

*Этилен* $C_2H_4$ — бесцветный газ со слабым приятным запахом, довольно хорошо растворимый в воде. Его температура кипения −103,8 °С, температура затвердевания −169,5 °С. На воздухе он горит слегка светящимся пламенем.

Этилен — весьма важное сырье для получения ряда синтетических продуктов, особенно этилового спирта, этиленоксида, этиленгликоля, полиэтилена (см. разд. 31.1.1) и др.

*Ацетилен* $C_2H_2$ — бесцветный газ с характерным слабым запахом; температура кипения −83,8 °С, температура затвердевания −80,8 °С. Технический ацетилен, получаемый из карбида кальция, пахнет неприятно из-за имеющихся в нем примесей. На воздухе ацетилен горит сильно коптящим пламенем. При его сгорании выделяется большое количество теплоты. Поэтому ацетилен в смеси с кислородом широко используют для сварки и резки металлов (*автогенная сварка*; температура пламени до 3150 °С). Взрывоопасен; смеси с воздухом, содержащие от 2,3 до 80,7% ацетилена, взрываются от искры. Трудно растворим в воде; под небольшим давлением (1,2—1,5 МПа) хорошо растворяется в ацетоне (до 300 объемов) и в таком виде безопасен.

Действие воды на карбид кальция $CaC_2$ до сих пор остается одним из распространенных способов получения ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH\equiv CH + Ca(OH)_2 .$$

Современный метод получения ацетилена заключается в *пиролизе* (превращение при высоких температурах) углеводородов, главным образом метана:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\,^\circ C} CH\equiv CH + 3H_2 .$$

Ацетилен, подобно этилену, — ценное химическое сырье. Из него получают уксусный альдегид, этиловый спирт, уксусную кислоту, синтетические каучуки, пластические массы и другие продукты.

## 29.7. Предельные циклические углеводороды

Предельные циклические углеводороды содержатся в некоторых видах нефти (например, бакинской), поэтому их иногда называют *нафтенами* (см. разд. 36.2.2). В молекулах этих углеводородов атомы углерода соединены простыми связями, как и в молекулах предельных углеводородов с открытой цепью — парафинов, что делает их сходными по свойствам с предельными углеводородами. Поэтому такие циклические углеводороды также называют *циклопарафинами*. По систематической номенклатуре ИЮПАК предельные циклические углеводороды называются *циклоалканами*. Они относятся к алициклическим соединениям.

Примерами циклопарафинов могут служить:

| циклопентан | метилциклопентан | циклогексан | 1,2-метилэтилциклогексан |
|---|---|---|---|
| $H_2C-CH_2$, $H_2C-CH_2$, $CH_2$ (пятичленный цикл) | $H_2C-CH(CH_3)$, $H_2C-CH_2$, $CH_2$ (пятичленный цикл) | $CH_2$, $H_2C-CH_2$, $H_2C-CH_2$, $CH_2$ (шестичленный цикл) | $CH_2$, $H_2C-CH-CH_2-CH_3$, $H_2C-CH-CH_3$, $CH_2$ (шестичленный цикл) |

## 29.8. Ароматические углеводороды

Очень важную группу образуют циклические углеводороды *ароматического ряда*; простейшими из них являются *бензол* $C_6H_6$ и его гомологи, например *толуол* (метилбензол) $C_6H_5—CH_3$ и *этилбензол* $C_6H_5—CH_2CH_3$, состав которых отвечает общей формуле $C_n H_{2n-6}$, а строение обычно выражают структурными формулами:

бензол $C_6H_6$ толуол $C_7H_8$ этилбензол $C_8H_{10}$

По систематической номенклатуре ИЮПАК данные углеводороды называют *аренами.*

Во всех этих соединениях содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода — *бензольное ароматическое ядро.* Структурная формула бензольного ядра с чередующимися тремя двойными и тремя простыми связями была предложена в 1865 г. А. Кекуле. Для простоты написания бензольное ядро изображают упрощенно в виде шестиугольника, в котором символы C и H, относящиеся к кольцу, не пишут:

бензол толуол этилбензол

Одновалентный радикал бензола $C_6H_5$— или —, образующийся при отнятии атома водорода от любого углеродного атома бензольного ядра, называется *фенилом.*

Известны ароматические углеводороды с кратными связями в боковых цепях, например *стирол*, а также *многоядерные*, содержащие несколько бензольных ядер, например, *нафталин* и *антрацен*:

стирол $C_8H_8$ нафталин $C_{10}H_8$ антрацен $C_{14}H_{10}$

или упрощенно:

стирол нафталин антрацен

Ароматические углеводороды содержатся в каменноугольной смоле, получаемой при коксовании каменного угля. Другим важным источником их получения служит нефть некоторых месторождений, например Майкопского. Чтобы удовлетворить огромную потребность в ароматических углеводородах, их получают также путем каталитической *ароматизации* ациклических углеводородов нефти.



Эта проблема была успешно разрешена Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ, осуществившими превращение многих предельных углеводородов в ароматические. Так, из гептана $C_7H_{16}$ при нагревании в присутствии платинового катализатора получается толуол:

$$\text{гептан} \xrightarrow{p;\ 300\,^\circ C} \text{толуол} + 4H_2$$

Ароматические углеводороды и их производные широко применяют для получения пластических масс, синтетических красителей, лекарственных и взрывчатых веществ, синтетических каучуков, моющих средств.

Бензол и все соединения, содержащие ядро бензола, названы ароматическими (в начале XIX века), поскольку первыми изученными представителями этого ряда были душистые вещества или соединения, выделенные из природных ароматных веществ. Теперь к этому ряду относят и многочисленные соединения, не имеющие приятного запаха, но обладающие комплексом химических свойств, называемых *ароматическими свойствами.*

*Бензол* — бесцветная жидкость с характерным запахом; температура кипения 80,1 °C, температура плавления 5,5 °C. Ароматические свойства бензола, определяемые особенностями его структуры, выражаются в относительной устойчивости бензольного ядра, несмотря на непредельность бензола по составу. Так, в отличие от непредельных соединений с этиленовыми двойными связями, бензол устойчив к действию окислителей; например, подобно предельным углеводородам, он не обесцвечивает раствор перманганата калия. Реакции присоединения для бензола не характерны, наоборот, для него, как и для других ароматических соединений, характерны реакции замещения атомов водорода в бензольном ядре. Ниже приведены важнейшие из таких реакций.

*Реакция галогенирования.* При действии брома или хлора (в присутствии катализаторов) образуются *галогенпроизводные*:

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

бромбензол

*Реакция сульфирования.* При действии концентрированной серной кислоты (при нагревании) образуются *сульфокислоты*:

$$C_6H_5\text{—H} + HO—SO_2OH \longrightarrow C_6H_5—SO_2OH + H_2O$$

серная кислота бензолсульфокислота

*Реакция нитрования.* При действии концентрированной азотной кислоты (в присутствии концентрированной $H_2SO_4$) образуются *нитросоединения*:

$$C_6H_5\text{—H} + HO—NO_2 \longrightarrow C_6H_5—NO_2 + H_2O$$

азотная кислота нитробензол

Нитрованием толуола получают взрывчатое вещество — *тринитротолуол* (*тротил*, или *тол*):

Многие другие ароматические *полинитросоединения* (содержащие три и более *нитрогрупп* — $NO_2$) также используются как взрывчатые вещества. Нитросоединения могут быть восстановлены в амины (разд. 29.16).

Из сказанного следует, что формула бензола в виде цикла с чередующимися двойными и простыми связями (формула Кекуле) неточно выражает природу связей между атомами углерода в бензольном ядре. В соответствии с этой формулой в бензоле должно быть три локализованных $\pi$-связи, т. е. три пары $\pi$-электронов, каждая из которых фиксирована между двумя атомами углерода — схема (1); если обозначить эти $\pi$-электроны точками, то строение бензола следует представить схемой (2):

(1) (2) (3)

Однако опыт показывает, что в кольце бензола нет обычных двойных связей, чередующихся с простыми, и что все связи между С-атомами в бензоле равноценны. Длина каждой из них (140 пм) имеет промежуточное значение по сравнению с длиной простой связи С—С (154 пм) и этиленовой двойной связи С=С (134 пм) в других (неароматических) органических соединениях.

Каждый из атомов углерода в кольце бензола находится в состоянии $sp^2$-гибридизации и затрачивает по три валентных электрона на образование $\sigma$-связей с двумя соседними атомами углерода и с одним атомом водорода. При этом все шесть атомов углерода и все $\sigma$-связи С—С и С—Н лежат в одной плоскости (рис. 29.12).

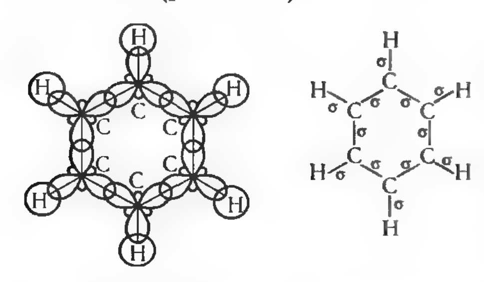


**Рис. 29.12. Схема образования $\sigma$-связей в молекуле бензола.**

Облако четвертого валентного электрона каждого из атомов углерода (т. е. облако $p$-электрона, не участвующего в гибридизации) имеет форму объемной восьмерки («гантели») и ориентировано перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Каждое из таких $p$-электронных облаков перекрывается над и под плоскостью кольца с $p$-электронными облаками двух соседних атомов углерода. Это показано на рис. 29.13, *а* и, в проекции, на рис. 29.13, *б*.



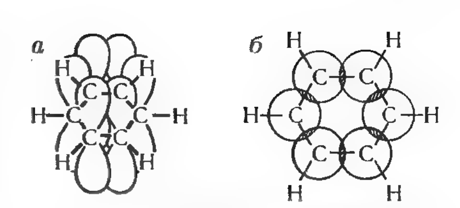


**Рис. 29.13. Схема перекрывания $\pi$-электронных облаков в молекуле бензола.**

Плотность облаков $\pi$-электронов в бензоле равномерно распределена между всеми связями С—С. Иначе говоря, шесть $\pi$-электронов обобщены всеми углеродными атомами кольца и образуют единое кольцевое облако (*ароматический электронный секстет*). Так объясняется равноценность (выравненность) ароматических связей, обусловливающих характерные (ароматические) свойства бензольного ядра. Равномерное распределение облака $\pi$-электронов и выравненность связей в бензоле иногда изображают формулой (3). Соответственно, вместо общепринятого символа бензольного ядра в виде шестиугольника с чередующимися двойными и простыми связями, отвечающего формуле Кекуле



, бензол изображают шестиугольником с окружностью внутри. Последнюю часто указывают штриховой линией, применяющейся для обозначения $\pi$-связей.

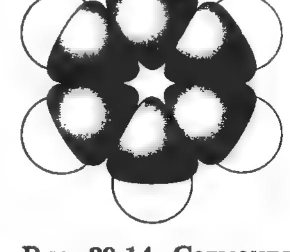


**Рис. 29.14. Сегментовая модель молекулы бензола.**

На рис. 29.14 представлена сегментовая модель молекулы бензола.

С точки зрения метода наложения валентных схем структуру молекулы бензола, представленную формулой (3), следует рассматривать как промежуточную между несколькими возможными структурами бензола, выражаемыми формулами с двухцентровыми $\pi$-связями:

$\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ ... и т. д.

Поскольку в молекуле бензола три электронные пары являются общими для всех шести атомов углерода бензольного кольца, образуемые ими связи — шестицентровые.

## 29.9. Галогенпроизводные углеводородов

Галогенпроизводными называют соединения, которые можно рассматривать как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомами галогенов. Ниже приведены примеры соединений этого класса.

*Метилендихлорид* $CH_2Cl_2$ (*хлористый метилен, дихлорметан*) — жидкость (темп. кип. 40,1 °С); применяется как растворитель.

*Хлороформ* $CHCl_3$ (*трихлорметан*) — жидкость (темп. кип. 61,2 °С); применяется для наркоза при хирургических операциях и как растворитель.

*Четыреххлористый углерод* $CCl_4$ (*тетрахлорметан*) — тяжелая негорючая жидкость (темп. кип. 76,8 °С); применяется как растворитель при извлечении жиров и масел из растений, для удаления жировых пятен с тканей, в огнетушителях.

*Дифтордихлорметан* $CF_2Cl_2$ (*фреон-12*) — жидкость с температурой кипения 29,8 °С. Не ядовит, не реагирует при комнатной температуре с металлами. При

его испарении поглощается большое количество теплоты. Применяется (как и другие *фреоны* — полифторхлоруглеводороды) в холодильных устройствах, а также как растворитель для образования аэрозолей. Однако, в связи с их разрушающим воздействием на озоновый слой Земли (разд. 18.1.3) производство и применение фреонов сокращается.

*Винилхлорид* $CH_2{=\!=}CH{-\!-}Cl$ (*хлористый винил*) — производное этилена. Бесцветный газ. Получается присоединением хлороводорода к ацетилену. Легко полимеризуется, применяется для получения поливинилхлорида (разд. 31.1.1).

*Тетрафторэтилен* $CF_2{=\!=}CF_2$ — бесцветный газ. Получается пиролизом фреона-22 ($CHF_2Cl$). Применяется для получения фторопласта (разд. 31.1.2).

Некоторые галогенпроизводные углеводородов входят в состав *ядохимикатов*[7] — химических средств для борьбы с вредными насекомыми (*инсектициды*) и грибками, поражающими растения (*фунгициды*).

## 29.10. Спирты и фенолы

*Спирты* — производные предельных или непредельных углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены гидроксильными группами[8]. Так, метиловый спирт (метанол) $CH_3{-\!-}OH$ представляет собой гидроксильное производное метана $CH_4$, этиловый спирт (этанол) $CH_3{-\!-}CH_2{-\!-}OH$ — производное этана $CH_3{-\!-}CH_3$. Производные ароматических углеводородов с группой OH в бензольном ядре называются *фенолами*. Так, *фенол* $C_6H_5{-\!-}OH$ (или $C_6H_5$—OH) — производное бензола $C_6H_6$ — простейший представитель класса фенолов.

Подобно молекулам воды, молекулы низших спиртов связываются между собой водородными связями. Поэтому они представляют собой ассоциированные жидкости и имеют более высокие температуры кипения, чем углеводороды, производными которых они являются, и чем другие органические вещества с таким же составом и молекулярной массой, но не содержащие гидроксильных групп. Фенолы при обычных условиях находятся, как правило, в кристаллическом состоянии.

Общим свойством спиртов и фенолов является подвижность водорода гидроксильной группы. Так, при действии на спирт щелочного металла этот водород вытесняется металлом и получаются твердые, растворимые в спирте соединения, называемые *алкоголятами*, например:

$$\underset{\text{этиловый спирт}}{2CH_3{-\!-}CH_2{-\!-}OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{алкоголят (этилат) натрия}}{2CH_3{-\!-}CH_2{-\!-}ONa} + H_2\uparrow.$$

Формально такая реакция напоминает образование солей из кислот, однако алкоголяты подобны солям очень слабых кислот и нацело гидролизуются водой; при этом снова образуются спирт и щелочь:

$$CH_3{-\!-}CH_2{-\!-}ONa + H_2O \longrightarrow CH_3{-\!-}CH_2{-\!-}OH + NaOH.$$

Поэтому при взаимодействии спиртов с водными растворами щелочей алкоголяты не образуются.

---

[7] Значение ядохимикатов огромно, особенно для сельского хозяйства. Достаточно указать, что потери урожая от вредителей и болезней растений достигают 20% и более.

[8] К спиртам относятся также производные циклопарафинов (например, циклогексанол $C_6H_{11}OH$ — производное циклогексана $C_6H_{12}$), а также производные ароматических углеводородов, содержащие группу OH не в бензольном ядре, а в боковой цепи (например, ароматический *бензиловый* спирт $C_6H_5{-\!-}CH_2{-\!-}OH$ — производное толуола $C_6H_5{-\!-}CH_3$).



В фенолах под влиянием ароматического бензольного ядра подвижность водорода гидроксильной группы выше. Они образуют металлические производные — *феноляты* — не только при действии щелочных металлов, но, в отличие от спиртов, и при действии щелочей:

$$\underset{\text{фенол}}{C_6H_5{-\!-}OH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{фенолят натрия}}{C_6H_5{-\!-}ONa} + H_2O$$

Феноляты в отличие от алкоголятов водой не разлагаются, но все же и они в водных растворах, подобно солям слабых кислот и сильных оснований, частично гидролизованы и их растворы имеют щелочную реакцию. Фенол вытесняется из фенолята даже угольной кислотой.

Спирты практически не являются электролитами. Константа кислотности этилового спирта близка к $10^{-18}$, тогда как константа ионизации воды[9] — к $10^{-16}$, т. е. этиловый спирт является более слабой кислотой, чем вода. Константа кислотности фенола несколько выше ($1{,}3 \cdot 10^{-10}$).

Спирты и фенолы взаимодействуют с кислотами, образуя *сложные эфиры*, например:

$$\underset{\text{метиловый спирт}}{CH_3{-\!-}O{-\!-}H} + \underset{\text{азотная кислота}}{HO{-\!-}NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{метиловый эфир азотной кислоты (метилнитрат)}}{CH_3{-\!-}O{-\!-}NO_2} + H_2O$$

Особый интерес представляют сложные эфиры спиртов и фенолов с органическими кислотами (см. разд. 29.14).

Спирты значительно легче окисляются, чем соответствующие углеводороды. При этом образуются альдегиды или кетоны (см. разд. 29.12).

*Метиловый спирт*, или *метанол*, $CH_3OH$ — бесцветная жидкость (темп. кип. 64,5 °C). Весьма ядовит: прием небольших доз его внутрь вызывает слепоту, а больших — смерть. Метиловый спирт получают в больших количествах синтезом из оксида углерода (II) и водорода при высоком давлении (20—30 МПа) и высокой температуре (400 °C) в присутствии катализатора (около 90% (масс.) ZnO и 10% (масс.) $Cr_2O_3$):

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH.$$

Метиловый спирт образуется и при сухой перегонке дерева; поэтому его называют также *древесным спиртом*. Применяется он как растворитель, а также для получения других органических веществ.

*Этиловый* (*винный*) *спирт*, или *этанол*, $CH_3CH_2OH$ (темп. кип. 78,4 °C) — одно из важнейших исходных веществ в современной промышленности органического синтеза. Для получения его издавна пользуются различными сахаристыми веществами, например виноградным сахаром, или глюкозой, которая путем «брожения», вызываемого действием ферментов (энзимов), вырабатываемых дрожжевыми грибками, превращается в этиловый спирт. Реакция протекает согласно схеме:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{этиловый спирт}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2\uparrow.$$

---

[9] Константа ионизации воды $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$ при 25 °C равна $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ моль/л, а константа автопротолиза воды (ионное произведение воды) равна произведению константы ионизации на молярную концентрацию чистой воды $1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5 = 10^{-14}$.

Глюкоза в свободном виде содержится, например, в виноградном соке, при брожении которого получается виноградное вино с содержанием спирта от 8 до 16% (об.).

Исходным продуктом для получения спирта может служить полисахарид крахмал (разд. 29.15), содержащийся, например, в клубнях картофеля, зернах ржи, пшеницы, кукурузы. Для превращения в сахаристые вещества (глюкозу) крахмал предварительно подвергают гидролизу. Для этого муку или измельченный картофель заваривают горячей водой и по охлаждении добавляют *солод* — проросшие, а затем подсушенные и растертые с водой зерна ячменя. В солоде содержится *диастаз* (сложная смесь ферментов), действующий на процесс осахаривания крахмала каталитически. По окончании осахаривания к полученной жидкости прибавляют дрожжи, под действием фермента которых (*зимазы*), образуется спирт. Его отгоняют и затем очищают повторной перегонкой.

В настоящее время осахариванию подвергают также другой полисахарид — целлюлозу (клетчатку), образующую главную массу древесины. Для этого целлюлозу подвергают гидролизу в присутствии кислот (например, древесные опилки при 150—170 °C обрабатывают 0,1—5% (масс.) серной кислотой под давлением 0,7—1,5 МПа). Полученный таким образом продукт также содержит глюкозу и сбраживается на спирт при помощи дрожжей (*гидролизный спирт*) [10].

Наконец, этиловый спирт может быть получен синтетическим путем из этилена. Суммарная реакция заключается в присоединении воды к этилену (в присутствии катализаторов):

$$CH_2{=\!=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-\!-}CH_2{-\!-}OH.$$

Кроме спиртов с одной гидроксильной группой в молекуле (*одноатомные спирты*, или *алкоголи*), известны спирты, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп (*многоатомные спирты*).

Примерами таких спиртов могут служить двухатомный спирт *этиленгликоль* и трехатомный — *глицерин*:

$$\underset{\text{этиленгликоль}}{\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ OH & & OH \end{array}} \qquad \underset{\text{глицерин}}{\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array}}$$

Этиленгликоль и глицерин — высококипящие жидкости сладкого вкуса, смешивающиеся с водой во всех отношениях. Этиленгликоль применяется в качестве составной части так называемых *антифризов*, т. е. веществ с низкой температурой замерзания, заменяющих воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. Водный раствор этиленгликоля (58%-ный по массе) замерзает только при температуре −50 °C. Этиленгликоль применяется и для изготовления синтетического волокна лавсан (см. разд. 31.1.1). *При приеме внутрь — сильно ядовит.*

Азотнокислые эфиры этиленгликоля $\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ ONO_2 & & ONO_2 \end{array}$ и глицерина $\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ ONO_2 & & ONO_2 & & ONO_2 \end{array}$ неправильно называемые нитроэтиленгликолем и нитроглицерином, обладают сильными взрывчатыми свойствами и применяются для изготовления динамитов.

[10] Из 5500 т сухих опилок (отходы лесопильного завода средней производительности за год) можно получить 790 т спирта (считая на 100%-ный). Это дает возможность сэкономить около 3000 т зерна или 10000 т картофеля.



*Фенол* $C_6H_5OH$ — бесцветные кристаллы (темп. плавл. 41 °C). Обладает характерным запахом и антисептическими (обеззараживающими — подавляющими развитие вредных микроорганизмов) свойствами. Как уже указывалось, кислотные свойства гидроксильного водорода выражены у фенола значительно сильнее, чем у спиртов; замещение этого водорода металлом может происходить не только при действии щелочных металлов, но и при действии щелочей. Поэтому фенол называют также *карболовой кислотой.*

Фенол содержится в каменноугольной смоле, а также получается синтетически из бензола. В больших количествах он идет на синтез лекарственных веществ, красителей, пластических масс (фенопластов, разд. 31.1.1), для очистки нефтяных смазочных масел.

## 29.11. Простые эфиры

Простыми эфирами называются органические соединения, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, связанных атомом кислорода. Они получаются обычно каталитическим отнятием молекулы воды от двух молекул одного или различных спиртов. Например:

$$\underset{\substack{\text{этиловый}\\\text{спирт}}}{C_2H_5{-\!-}OH} + \underset{\substack{\text{этиловый}\\\text{спирт}}}{H\,O{-\!-}C_2H_5} \longrightarrow \underset{\substack{\text{диэтиловый}\\\text{эфир}}}{C_2H_5{-\!-}O{-\!-}C_2H_5} + H_2O$$

$$\underset{\substack{\text{метиловый}\\\text{спирт}}}{CH_3{-\!-}OH} + \underset{\substack{\text{этиловый}\\\text{спирт}}}{H\,O{-\!-}C_2H_5} \longrightarrow \underset{\substack{\text{метилэтиловый}\\\text{эфир}}}{CH_3{-\!-}O{-\!-}C_2H_5} + H_2O$$

Большинство простых эфиров — жидкости, почти нерастворимые в воде. Они довольно инертны в химическом отношении: в отличие от спиртов не имеют подвижного водорода, поэтому не реагируют с металлическим натрием; в отличие от сложных эфиров (см. разд. 29.14) не подвергаются гидролизу. Наиболее важным из простых эфиров является *диэтиловый эфир* $(C_2H_5)_2O$ — легкоподвижная жидкость с характерным запахом, кипящая при 35,6 °C. Он широко применяется как растворитель, а в медицине — для наркоза и как составная часть некоторых лекарств.

Одним из современных антидетонаторов бензинов в двигателях внутреннего сгорания является метил-трет-бутиловый эфир:

$$\begin{array}{ccccc} & & & & CH_3 \\ & & & & | \\ H_3C & - & O & - & C{-\!-}CH_3 \\ & & & & | \\ & & & & CH_3 \end{array}$$

Другими перспективными представителями эфиров являются краун-эфиры (см. разд. 13.4).

## 29.12. Альдегиды и кетоны

В молекулах этих соединений содержится двухвалентная *карбонильная группа* $>C{=}O$. В альдегидах она связана с одним атомом H и с углеводородным радикалом [11], в кетонах — с двумя углеводородными радикалами:

$$H{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \qquad CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} \qquad (CH_3)_2C{=}O \qquad CH_3{-}CH_2(CH_3)C{=}O$$

муравьиный альдегид (формальдегид); уксусный альдегид (ацетальдегид); диметилкетон (ацетон); метилэтилкетон

Наличие и в альдегидах, и в кетонах карбонильной группы обусловливает определенное сходство их свойств. Однако имеются и различия, связанные с тем, что в молекулах альдегидов одна из связей карбонильной группы затрачивается на соединение с водородом; поэтому они содержат своеобразную альдегидную функциональную группу $-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$ (или $-CH{=}O$). За счет водорода этой группы альдегиды очень легко окисляются, превращаясь в карбоновые кислоты (см. разд. 29.13). Так, при окислении уксусного альдегида образуется уксусная кислота, которую широко используют в промышленности и быту:

$$2CH_3{-}CHO + O_2 \longrightarrow 2CH_3{-}COOH$$

уксусный альдегид → уксусная кислота

Вследствие легкой окисляемости альдегиды являются энергичными восстановителями; этим они существенно отличаются от кетонов, которые окисляются значительно труднее. Например, альдегиды восстанавливают оксид серебра (I) до металлического серебра (реакция серебряного зеркала — серебро осаждается на стенках сосуда, образуя зеркальный налет) и оксид меди (II) до оксида меди (I) [12]:

$$CH_3{-}CHO + Ag_2O \longrightarrow CH_3{-}COOH + 2Ag;$$

$$CH_3{-}CHO + 2CuO \longrightarrow CH_3{-}COOH + Cu_2O.$$

[11] В муравьином альдегиде карбонильная группа связана с двумя атомами водорода.

[12] Для этих реакций оксид серебра(I) обычно применяют в форме его бесцветного раствора в водном аммиаке; такой раствор содержит комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$. Оксид меди(II) берут в виде щелочного раствора его комплексного соединения с винной кислотой (*жидкость Фелинга* — синий раствор); оксид меди(I) выпадает в виде красного осадка, при этом синяя окраска реактива исчезает.



Кетоны в этих условиях не окисляются, поэтому обе реакции используют как качественные, позволяющие отличить альдегиды от кетонов.

Альдегиды и кетоны можно получать окислением соответствующих спиртов, т. е. имеющих такой же углеродный скелет и гидроксильную группу при том же атоме углерода, который в получаемом альдегиде или кетоне образует карбонильную группу. Например:

$$3CH_3{-}CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3{-}CHO + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

этиловый спирт → уксусный альдегид

$$5CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3{-}CO{-}CH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

изопропиловый спирт → диметилкетон (ацетон)

*Муравьиный альдегид*, или *формальдегид*, $CH_2{=}O$ — газ с резким неприятным запахом, хорошо растворим в воде. Обладает антисептическими, а также дубящими свойствами. Водный раствор формальдегида (обычно 40% (масс.)), называется *формалином*; он широко применяется для дезинфекции, консервирования анатомических препаратов, протравливания семян перед посевом и т. п. Значительные количества формальдегида используются для получения фенолоформальдегидных смол (см. разд. 31.1.1). Получают формальдегид из метилового спирта путем каталитического окисления его кислородом воздуха или путем дегидрирования (отщепления водорода):

$$2CH_3{-}OH + O_2 \longrightarrow 2CH_2{=}O + 2H_2O$$
$$CH_3{-}OH \longrightarrow CH_2{=}O + H_2$$

Эти реакции протекают при пропускании паров метилового спирта (в первом случае — в смеси с воздухом) над нагретыми катализаторами.

*Уксусный альдегид*, или *ацетальдегид*, $CH_3{-}CH{=}O$. Легко кипящая бесцветная жидкость (темп. кип. 21 °C), с характерным запахом прелых яблок, хорошо растворима в воде. В промышленности получается присоединением воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) в качестве катализатора:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}CH{=}O$$

ацетилен → уксусный альдегид

Эта реакция, имеющая большое практическое значение, была открыта М. Г. Кучеровым. Уксусный альдегид затем может быть окислен в уксусную кислоту; его используют и для многих других синтезов.

*Ацетон*, или *диметилкетон*, $CH_3{-}CO{-}CH_3$. Бесцветная жидкость с характерным запахом (темп. кип. 56,2 °C); смешивается с водой во всех соотношениях. Очень хороший растворитель многих органических веществ. Широко

применяется в лакокрасочной промышленности, в производстве некоторых видов искусственного волокна, небьющегося органического стекла, кинопленки, бездымного пороха, для растворения ацетилена (в баллонах).

Ацетон используется также как исходное вещество для синтеза ряда органических соединений.

## 29.13. Карбоновые кислоты

Эти соединения характеризуются присутствием в молекулах *карбоксильной группы* (*карбоксила*) $-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}}$, или упрощенно $-COOH$, которая является функциональной (характеристической) группой этого класса соединений. Примерами кислот могут служить:

$$H-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}} \qquad CH_3-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}} \qquad CH_3-CH_2-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}}$$

муравьинная кислота — уксусная кислота — пропионовая кислота

Из приведенных формул видно, что сложная карбоксильная группа является сочетанием карбонильной $-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{}{\diagdown}}$ и гидроксильной $-OH$ групп. Последняя под влиянием карбонильной группы существенно отличается от гидроксильной группы спиртов, и входящий в нее водород в водных растворах отщепляется в виде катиона; карбоновые кислоты подвергаются электролитической диссоциации, например:

$$CH_3-COOH \rightleftarrows CH_3-COO^- + H^+.$$

С основаниями эти кислоты образуют соли:

$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-COONa + H_2O.$$

ацетат натрия (уксуснокислый натрий)

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами, поэтому их соли подвергаются обратимому гидролизу. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле, карбоновые кислоты подразделяются на одноосновные, двухосновные и т. д.

Карбоновые кислоты, как и неорганические кислоты, со спиртами образуют сложные эфиры (см. разд. 29.14), в виде которых часто встречаются в природных продуктах.

*Уксусная кислота* $CH_3-COOH$ (безводная) — жидкость с острым раздражающим запахом (темп. кип. 118,1 °C); при +16,7 °C застывает в кристаллическую массу, по виду напоминающую лед (100%-ная, или «ледяная» уксусная кислота). Смешивается с водой в любых соотношениях. Широко применяется как приправа к пище и консервирующее средство. В продажу поступает *пищевая уксусная* кислота в виде 70—80% (масс.) (*уксусная эссенция*) и 9% (масс.) (*уксус*) водного раствора. Давно известен *натуральный*, или *винный*, уксус — продукт, содержащий уксусную кислоту и получающийся при скисании виноградного вина (в результате микробиологического окисления содержащегося в вине этилового спирта). Уксусная кислота используется также во многих синтезах и как растворитель. Пищевую и техническую уксусную кислоту получают преимущественно синтезом из ацетилена — присоединением к нему воды по реакции Кучерова и окислением образующегося уксусного альдегида.



*Высшие жирные кислоты.* К ним относятся предельные и непредельные карбоновые кислоты с открытой цепью атомов углерода, содержащие 16, 18 и более C-атомов; такого рода кислоты входят в состав природных жиров (см. разд. 29.14). Важнейшими являются предельные кислоты *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$, или $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, и *стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$, или $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, а также непредельная $C_{17}H_{33}COOH$, или $CH_3(CH_2)_7CH{=\!=}CH(CH_2)_7COOH$ — *олеиновая кислота*. Высшие предельные кислоты — воскообразные вещества, непредельные — жидкости (напоминающие растительное масло). Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот называются *мылами* (например, $C_{17}H_{35}COONa$ — стеарат натрия, $C_{15}H_{31}COOK$ — пальмитат калия и т. д.). Натриевые мыла — твердые, калиевые — жидкие.

*Бензойная кислота* $C_6H_5-COOH$, или $C_6H_5-COOH$ (бензольное кольцо —COOH), простейшая одноосновная кислота ароматического ряда. Бесцветные кристаллы (пластинки) (темп. плавл. 121,5 °C), антисептик. Применяется для консервирования пищевых продуктов, а также во многих органических синтезах.

*Щавелевая кислота* $HOOC-COOH$ — простейшая двухосновная карбоновая кислота. Кристаллическое вещество (безводная — темп. плавл. 189 °C; дигидрат $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ — темп. плавл. 101,5 °C); растворяется в воде; ядовита. В виде кислой калиевой соли содержится во многих растениях. Применяется при крашении тканей.

*Терефталевая кислота* $HOOC-C_6H_4-COOH$. Двухосновная карбоновая кислота ароматического ряда. Ее структурная формула:

$$\underset{HO}{\overset{O}{}}{\overset{\diagdown\!\!\diagdown}{\underset{\diagup}{}}}C-C_6H_4-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}}$$

Из терефталевой кислоты и этиленгликоля (см. разд. 29.10) получают синтетическое волокно лавсан (см. разд. 31.1.1).

*Молочная кислота* $CH_3-CH(OH)-COOH$ может служить примером соединений со смешанными функциями — проявляет свойства кислоты и спирта (спиртокислота). Она образуется при молочнокислом брожении сахаристых веществ, вызываемом особыми бактериями. Содержится в кислом молоке, рассоле квашеной капусты, силосе.

*Салициловая кислота* $HO-C_6H_4-COOH$ — аналог молочной кислоты в ароматическом ряду. Имеет строение:

$$\overset{OH}{C_6H_4}-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}}$$

Относится к соединениям со смешанными функциями — проявляет свойства кислоты и фенола (фенолокислота). Антисептик. Используется (особенно ее соли и эфиры) как лекарственное вещество, а также во многих синтезах.

## 29.14. Сложные эфиры карбоновых кислот. Жиры

Продукты взаимодействия карбоновых кислот со спиртами или фенолами представляют собой *сложные эфиры*. Например:

$$H-C(=O)-OH + H-O-C_2H_5 \rightleftarrows H-C(=O)-OC_2H_5 + H_2O$$

муравьиная кислота; этиловый спирт; этиловый эфир муравьиной кислоты (этилформиат)

$$CH_3-C(=O)-OH + H-O-C_6H_5 \rightleftarrows CH_3-C(=O)-O-C_6H_5 + H_2O$$

уксусная кислота; фенол; фениловый эфир уксусной кислоты (фенилацетат)

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта (или фенола) называется реакцией *этерификации*. Она катализируется ионами водорода и поэтому ускоряется в присутствии минеральных кислот.

Сложные эфиры нерастворимы (или почти нерастворимы) в воде, но растворяются в органических растворителях. Растворы их не проводят электрического тока.

Сложные эфиры, в отличие от простых, с большей или меньшей скоростью расщепляются водой — подвергаются гидролизу с образованием вновь кислоты и спирта. Поэтому, как показано в схемах приведенных выше реакций, процесс этерификации обратим и доходит до состояния динамического равновесия. Ионы водорода, как и всякий катализатор, ускоряют протекание не только реакции этерификации, но и обратной ей реакции гидролиза; таким образом в присутствии минеральной кислоты быстрее достигается равновесие в процессе этерификации.

Гидролиз сложных эфиров усиливается гидроксид-ионами. При нагревании с щелочами сложные эфиры расщепляются с образованием спирта и соли кислоты:

$$CH_3-C(=O)-OC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3-C(=O)-ONa + C_2H_5OH\ .$$

этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат); уксуснокислый натрий (ацетат натрия)

Реакция щелочного гидролиза сложных эфиров называется реакцией *омыления*.

Многие сложные эфиры карбоновых кислот и предельных спиртов имеют приятный запах и часто встречаются в растениях, придавая аромат цветам, запах плодам и ягодам. Некоторые из сложных эфиров готовятся искусственно и под названием «фруктовых эссенций» широко применяются в кондитерском деле, в производстве прохладительных напитков, в парфюмерии. Уксусноизоамиловый эфир $CH_3COOC_5H_{11}$ (грушевая эссенция) применяется как растворитель целлулоида и других пластмасс.



*Жиры.* Природные животные и растительные жиры (последние обычно называют масла́ми) представляют собой смеси сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами (см. разд. 29.13) и трехатомным спиртом глицерином. Приведем схему образования эфира глицерина и стеариновой кислоты:

$$\begin{array}{lcl} CH_2-OH \quad HO-CO-C_{17}H_{35} & & CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | & & | \\ CH-OH + HO-CO-C_{17}H_{35} & \longrightarrow & CH-O-CO-C_{17}H_{35} + 3H_2O \\ | & & | \\ CH_2-OH \quad HO-CO-C_{17}H_{35} & & CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{array}$$

В состав твердых жиров входят главным образом эфиры предельных (пальмитиновой и стеариновой) кислот, а в состав жидких растительных масел — эфиры непредельной (олеиновой) кислоты. При действия водорода (в присутствии никеля в качестве катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в этерифицированных молекулах непредельной кислоты. Такой процесс называют *гидрогенизацией*, или *отверждением* жиров и используют, например, для получения из растительных масел пищевого *маргарина*.

Как и все сложные эфиры, жиры подвергаются гидролизу (омылению). Гидролиз жиров, сам по себе медленный, катализируется сильными кислотами и ферментами, образующимися в живых организмах. Щелочи также способствуют гидролизу жиров.

При гидролизе жира в нейтральной или кислой среде получаются глицерин и указанные выше кислоты, при гидролизе же в щелочной среде вместо свободных кислот получаются их соли — мыла (см. разд. 29.13).

В состав некоторых масел, например *льняного масла*, входят эфиры глицерина и непредельных высших кислот, в молекулах которых имеется по две и по три двойных связи («высоконепредельные» или «полиненасыщенные» жирные кислоты). Такие масла обладают свойством окисляться на воздухе и, будучи нанесены на какую-нибудь поверхность, образуют твердые и прочные пленки. Они называются *высыхающими маслами*. Чтобы ускорить процесс высыхания, масла предварительно варят с добавкой *сиккативов* — оксидов металлов (кобальта, марганца или свинца), являющихся катализаторами в процессе пленкообразования. Таким образом, получают *олифу*, применяемую для изготовления масляных красок.

Жиры используют для многих технических целей. Однако особенно велико их значение как важнейшей составной части пищевого рациона человека и животных, наряду с углеводами (см. разд. 29.15) и белками (см. разд. 29.17).

## 29.15. Углеводы

К углеводам относятся сахара и вещества, превращающиеся в них при гидролизе. Углеводы — продукты растительного и животного происхождения. Наряду с белками и жирами, они являются важнейшей составной частью пищи человека и животных; многие из них используются как техническое сырье. Углеводы подразделяют на моносахариды, дисахариды и полисахариды.

*Моносахариды* — простейшие углеводы, они не подвергаются гидролизу — не расщепляются водой на более простые углеводы.

*Глюкоза*, или *виноградный сахар*, $C_6H_{12}O_6$ — важнейший из моносахаридов; белые кристаллы сладкого вкуса, легко растворяющиеся в воде. Содержится в соке винограда, во многих фруктах, а также в крови животных и человека. Мышечная работа совершается главным образом за счет энергии, выделяющейся при окислении глюкозы.

Глюкоза является шестиатомным альдегидоспиртом; строение ее можно представить формулой (*а*):

а

$$\begin{array}{cccccccccccc} & & H & & H & & OH & & H & & & \\ 6 & & |5 & & |4 & & |3 & & |2 & & 1 & \\ HOCH_2 & — & C_* & — & C_* & — & C_* & — & C_* & — & C & \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \\ & & | & & | & & | & & | & & & \\ & & OH & & OH & & H & & OH & & & \end{array}$$

глюкоза

б

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & OH & & O & & \\ 6 & & |5 & & |4 & & |3 & & \|2 & & 1 \\ HOCH_2 & — & C_* & — & C_* & — & C_* & — & C_* & — & CH_2OH \\ & & | & & | & & | & & & & \\ & & OH & & OH & & H & & & & \end{array}$$

фруктоза

Глюкоза получается при гидролизе полисахаридов крахмала и целлюлозы (под действием ферментов или минеральных кислот). Применяется как средство усиленного питания или как лекарственное вещество, при отделке тканей, как восстановитель — в производстве зеркал.

*Фруктоза*, или *плодовый сахар*, $C_6H_{12}O_6$ — моносахарид, спутник глюкозы во многих плодовых и ягодных соках; значительно слаще глюкозы; в смеси с ней входит в состав меда. Представляет собой шестиатомный кетоноспирт; строение фруктозы выражает приведенная выше формула (*б*).

В формулах глюкозы (*а*) и фруктозы (*б*) показано характерное для этих моносахаридов относительное пространственное расположение атомов H и групп OH при входящих в углеродную цепь асимметрических атомах углерода (они помечены звездочками).

Моносахариды как альдегидо- или кетоноспирты являются соединениями со смешанными функциями; природа их усложнена возможностью внутримолекулярных взаимодействий спиртовых гидроксильных групп с альдегидной или кетонной карбонильной группой. Благодаря этому моносахариды существуют и вступают в реакции не только в открытой *цепной* форме, но еще и в *циклических* формах. Углеродная цепь моносахарида, например глюкозы (*а*), может принимать конформацию «клешни» (см. ниже формулу *в*); при этом 1-й C-атом, несущий карбонильную группу, сближается со спиртовой группой при 5-м C-атоме; атом H из группы OH перемещается (как показано пунктирной стрелкой) к карбонильному кислороду, а кислород при 5-м C-атоме соединяется с 1-м (карбонильным) C-атомом (это также показано пунктирной стрелкой). В результате замыкается шестичленное, содержащее атом кислорода, кольцо. Так образуются две циклические *α*- и *β-формы* глюкозы, отличающиеся пространственным расположением атома H и группы OH при 1-м (в цикле он становится



асимметрическим) C-атоме. Это можно представить *перспективными* формулами[13]:

глюкоза, циклическая α-форма ⇄ глюкоза, цепная карбонильная форма (в) ⇄ глюкоза, циклическая β-форма

Перспективные формулы чаще пишут упрощенно — без символов C, образующих кольцо и соединенных с ними — H:

глюкоза, α-форма ⇄ глюкоза, цепная форма (в) ⇄ глюкоза, β-форма

В формулах циклических форм показано (пунктирной стрелкой), что возможен обратный переход атома H из группы OH при 1-м C-атоме к кислороду кольца. Последнее при этом раскрывается и образуется цепная форма.

Природная кристаллическая глюкоза (виноградный сахар) представляет собой циклическую *α*-форму (темп. плавл. моногидрата 83 °C, безводной 146 °C). При растворении в воде она, как показано выше на схеме, переходит в цепную, а через нее в *β*-форму; при этом устанавливается динамическое равновесие между всеми формами[14]. *β*-Форма также может быть выделена в кристаллическом виде (темп. плавл. 148—150 °C); в водном растворе и она образует равновесную систему, содержащую все формы. Цепная же форма существует лишь в растворах, причем в очень небольших количествах (доли процента), а в свободном виде не выделена.

Изомерные формы соединений, способные переходить друг в друга, называют *таутомерными формами*, или *таутомерами*, а само существование их — *явлением таутомерии*; оно весьма распространено среди органических соединений.

*Дисахариды* — углеводы, которые при нагревании с водой в присутствии минеральных кислот или под влиянием ферментов подвергаются гидролизу, расщепляясь на две молекулы моносахаридов.

---

[13] В перспективных формулах атомы, образующие кольцо, расположены как бы в горизонтальной плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа; жирными линиями обозначаются связи между атомами кольца, выдающимися вперед к наблюдателю.

[14] В равновесной системе моносахаридов образуются и их циклические формы с пятичленным кислородсодержащим кольцом; они неустойчивы и в свободном кристаллическом виде не выделены. Однако известны многие природные и синтетические соединения, являющиеся производными пятичленных циклических форм моносахаридов.

*Свекловичный*, или *тростниковый сахар* (*сахароза*), $C_{12}H_{22}O_{11}$ — важнейший из дисахаридов. Получается из сахарной свеклы (в ней содержится до 28% (масс.) сахарозы от сухого вещества) или из сахарного тростника (откуда и происходят названия); содержится также в соке березы, клена и некоторых фруктов. Сахароза — ценнейший пищевой продукт. При гидролизе она распадается с образованием молекулы глюкозы и молекулы фруктозы (образующаяся смесь этих моносахаридов называется *инвертным сахаром*):

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

*Полисахариды*. Эти углеводы во многом отличаются от моно- и дисахаридов — не имеют сладкого вкуса, в большинстве нерастворимы в воде, они представляют собой сложные высокомолекулярные соединения, которые под каталитическим влиянием кислот или ферментов подвергаются гидролизу с образованием более простых полисахаридов, затем дисахаридов и, в конечном итоге, множества (сотен и тысяч) молекул моносахаридов. Важнейшие представители полисахаридов — крахмал и целлюлоза (клетчатка). Их молекулы построены из звеньев $—C_6H_{10}O_5—$, являющихся остатками шестичленных циклических форм молекул глюкозы, потерявших молекулу воды; поэтому состав и крахмала, и целлюлозы выражается общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_x$. Различие же в свойствах этих полисахаридов обусловлено пространственной изомерией образующих их моносахаридных молекул: крахмал построен из звеньев $\alpha$-, а целлюлоза — $\beta$-формы глюкозы.

*Крахмал* $(C_6H_{10}O_5)_x$ — белый (под микроскопом зернистый) порошок, нерастворимый в холодной воде; в горячей — набухает, образуя коллоидный раствор (*крахмальный клейстер*); с раствором йода дает синее окрашивание (характерная реакция). Молекулы крахмала неоднородны по величине — значение $x$ в них колеблется от сотен до 1000—5000 и более.

Крахмал образуется в результате фотосинтеза в листьях растений, откладывается «про запас» в клубнях, корневищах, зернах. В пищеварительном тракте человека и животных крахмал подвергается гидролизу и превращается в глюкозу, которая усваивается организмом.

В технике превращение крахмала в глюкозу (процесс *осахаривания*) осуществляется путем кипячения его в течение нескольких часов с разбавленной серной кислотой (каталитическое влияние серной кислоты на осахаривание крахмала было обнаружено в 1811 г. К. С. Кирхгофом). Чтобы из полученного раствора удалить серную кислоту, к нему прибавляют мел, образующий с серной кислотой нерастворимый сульфат кальция. Последний отфильтровывают, и раствор упаривают. Получается густая сладкая масса, так называемая *крахмальная патока*, содержащая, кроме глюкозы, значительное количество других продуктов гидролиза крахмала. Патока применяется для приготовления кондитерских изделий и для различных технических целей.

Если требуется получить чистую глюкозу, то кипячение крахмала ведут дольше, чем достигается более полное превращение его в глюкозу. Полученный после нейтрализации и фильтрования раствор сгущают, пока из него не начнут выпадать кристаллы глюкозы.

При нагревании сухого крахмала до 200—250 °C происходит частичное разложение его и получается смесь менее сложных, чем крахмал, полисахаридов, называемая *декстрином*. Декстрин применяется для отделки тканей и изготовления клея. Превращением крахмала в декстрин объясняется образование блестящей корки на печеном хлебе, а также блеск накрахмаленного белья.

Целлюлоза, или клетчатка, $(C_6H_{10}O_5)_x$ — волокнистое вещество, главная составная часть оболочек растительных клеток. Значение $x$ в молекулах целлюлозы обычно составляет около 3000, но может достигать 6000—12000. Наиболее чистая природная целлюлоза — хлопковое волокно — содержит 85—90% (масс.) целлюлозы. В древесине хвойных деревьев целлюлозы содержится около 50% (масс.) (в состав древесины наряду с целлюлозой входят ее спутники, среди них важнейшими являются *лигнин* — природный полимер, построенный из некоторых ароматических кислородсодержащих соединений ряда бензола, и *гемицеллюлоза* — родственные целлюлозе полисахариды).



Значение целлюлозы очень велико. Достаточно указать, что огромное количество хлопкового волокна идет для выработки хлопчатобумажных тканей. Из целлюлозы получают бумагу и картон, а путем химической переработки — целый ряд разнообразных продуктов: искусственное волокно, пластические массы, лаки, бездымный порох, этиловый спирт и др.

Наиболее распространенный промышленный способ выделения целлюлозы из древесины заключается в обработке измельченной древесины при повышенных температуре и давлении раствором гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$. При этом древесина разрушается, содержащийся в ней лигнин переходит в раствор, целлюлоза же остается в неизмененном виде. Затем целлюлозу отделяют от раствора, промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку. Целлюлозу, полученную описанным выше способом, часто называют *сульфитной целлюлозой*.

Целлюлоза не растворяется в воде, диэтиловом эфире и этиловом спирте, она не расщепляется под влиянием разбавленных кислот, устойчива к действию щелочей и слабых окислителей.

При обработке на холоде концентрированной серной кислотой целлюлоза растворяется в ней, образуя вязкий раствор. Если этот раствор вылить в избыток воды, выделяется белый хлопьевидный продукт, так называемый *амилоид*, представляющий собой частично гидролизованную целлюлозу. Он сходен с крахмалом по реакции с йодом (синее окрашивание; целлюлоза не дает этой реакции). Если непроклеенную бумагу опустить на короткое время в концентрированную серную кислоту и затем сейчас же промыть, то образующийся амилоид склеивает волокна бумаги, делая ее более плотной и прочной. Так изготовляется *пергаментная бумага*.

При продолжительном действии на целлюлозу концентрированных растворов минеральных кислот она при нагревании подвергается гидролизу, конечным продуктом которого является глюкоза.

В молекулах целлюлозы содержатся спиртовые гидроксильные группы: в каждом остатке глюкозы таких групп три и формулу целлюлозы можно представить так: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$. Поэтому из нее могут быть получены простые и сложные эфиры.

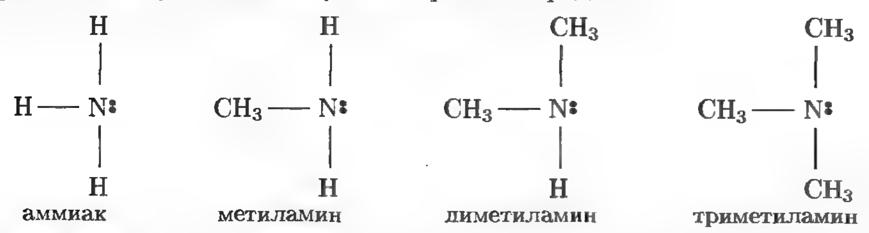
Сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты — *нитраты целлюлозы* (*нитроцеллюлоза*) — могут иметь состав $[C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_x$, $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_x$ и $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x$. Они идут на изготовление бездымного пороха (пироксилина), целлулоида, нитролаков и т. д. Из уксуснокислых эфиров целлюлозы (*ацетаты целлюлозы*, или *ацетилцеллюлоза*), например $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$, изготовляют негорючую фото- и кинопленку, различные прозрачные пластические массы и лаки.

Большое промышленное значение имеет химическая переработка целлюлозы в искусственное волокно (см. разд. 35.1).

## 29.16. Амины

Эти органические соединения являются производными аммиака. Их можно рассматривать как продукты замещения одного, двух или всех трех атомов

водорода в молекуле аммиака углеводородными радикалами:




Амины представляют собой *органические основания*. За счет свободной (неподеленной) пары электронов у атома азота их молекулы, подобно молекуле аммиака, могут присоединять протоны, отнимая их, например, от молекул воды или кислот. С водой образуются комплексные гидроксиды, а с кислотами — соли замещенного аммония:

$$CH_3-\ddot{N}H_2 + H-O-H \longrightarrow [CH_3-NH_3]^+ OH^-$$

гидроксид метиламмония

$$(CH_3)_2\ddot{N}H + H-Cl \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]^+ Cl^-$$

хлорид диметиламмония

Амины жирного ряда, содержащие простые углеводородные радикалы, встречаются в продуктах распада белков.

Большое промышленное значение имеют ароматические амины, содержащие радикалы ароматических углеводородов. Важнейшим из них является *анилин* $C_6H_5-NH_2$. Его получают восстановлением нитробензола в присутствии катализатора:

$$C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$$

нитробензол — анилин

Эта реакция была открыта в 1842 г. Н. Н. Зининым и называется *реакцией Зинина*. Анилин и другие ароматические амины, которые подобным образом получаются из различных нитросоединений, используются для производства многочисленных синтетических красителей, лекарственных веществ, фотореактивов, пластмасс, взрывчатых веществ и других ценных материалов.

## 29.17. Аминокислоты и белки

Большое биологическое значение имеют *аминокислоты* — соединения со смешанными функциями, в которых, как в аминах, содержатся аминогруппы — $NH_2$ и одновременно, как в кислотах, — карбоксильные группы — COOH. В качестве примера можно привести простейшие: *аминоуксусную кислоту*, или *глицин*,



и *аминопропионовую кислоту*, или *аланин*. Строение других природных аминокислот этого типа можно выразить приведенной ниже общей формулой (где R — углеводородный радикал, который может содержать и различные функциональные группы):

$$H_2N-CH_2-COOH \qquad H_2N-CH(CH_3)-COOH \qquad H_2N-CH(R)-COOH$$

глицин — аланин — общая формула природных аминокислот

Аминокислоты — амфотерные соединения: они образуют соли с основаниями (за счет карбоксильной группы) и с кислотами (за счет аминогруппы).

Ион водорода, отщепляющийся при диссоциации от карбоксила аминокислоты, может переходить к ее аминогруппе с образованием аммониевой группировки. Таким образом, аминокислоты существуют и вступают в реакции также в виде биполярных ионов (внутренних солей):

$$H_2N-CH-COOH \rightleftarrows H_3N^+-CH-COO^-$$

аминокислота — биполярный ион (внутренняя соль)

Этим объясняется, что растворы аминокислот, содержащие одну карбоксильную и одну аминогруппу, имеют нейтральную реакцию.

Из молекул аминокислот строятся молекулы *белковых веществ*, или *белков*, которые при полном гидролизе под влиянием минеральных кислот, щелочей или ферментов распадаются, образуя смеси аминокислот.

*Белки* — природные высокомолекулярные азотсодержащие органические соединения. Они играют первостепенную роль во всех жизненных процессах, являются носителями жизни. Белки содержатся во всех тканях организмов, в крови, в костях. Ферменты (энзимы), многие гормоны представляют собой сложные белки. Кожа, волосы, шерсть, перья, рога, копыта, кости, нити натурального шелка образованы белками. Белок, так же как углеводы и жиры, — важнейшая необходимая составная часть пищи.

В состав белков входят углерод, водород, кислород, азот и часто сера, фосфор, железо. Молекулярные массы, белков очень разнообразны — от 1500 до нескольких миллионов.

Проблема строения и синтеза белков — одна из важнейших в современной науке. Установлено, что десятки, сотни и тысячи молекул аминокислот, образующих гигантские молекулы белков, соединяются друг с другом, выделяя воду за счет карбоксильных и аминогрупп; структуру цепи такой молекулы можно представить так:

$$H_2N-CH(R)-C(=O)-\cdots-NH-CH(R')-C(=O)-NH-CH(R)-C(=O)-NH-CH(R'')-C(=O)-\cdots$$

$$\cdots-NH-CH(R''')-COOH$$

В молекулах белков многократно повторяются группы атомов —CO—NH—; их называют *амидными*, или в химии белков — *пептидными* группами. Соответственно белки относят к природным высокомолекулярным *полиамидам* или *полипептидам*.

Все многообразие белков образовано 20 различными аминокислотами; при этом для каждого белка строго специфичной является последовательность, в которой остатки входящих в его состав аминокислот соединяются друг с другом. Найдены методы выяснения этой последовательности; в результате уже точно установлено строение ряда белков. И самым замечательным достижением в этой области явилось осуществление синтеза из аминокислот простейших белков: как уже указывалось, в 50—60-х годах XX века синтетически получены гормон инсулин и фермент рибонуклеаза.

Глава 30

# ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

## 30.1. Общая характеристика элементоорганических соединений

С развитием химии путем синтеза получены органические соединения большинства элементов периодической системы. Соединения углерода с углеродом и атомами других органогенов (H, O, N, S, Cl, Br, I) традиционно относят к различным функциональным производным органических соединений (гл. 29). Соединения углерода с остальными элементами периодической системы — неорганогенами — относят к *элементоорганическим* соединениям. Такое разделение соединений, на первый взгляд кажущееся искусственным, обусловлено как историческим развитием химии, так и тем, что элементоорганические соединения часто существенно отличаются по своим свойствам от органических и неорганических соединений, имеют ряд особенностей.

Первая особенность элементоорганических соединений по сравнению с органическими заключается в том, что любой другой элемент Э образует в цепочке атомов менее прочные гомоатомные химические связи Э—Э, чем углерод (связи C—C). Причины такой высокой и исключительной склонности углерода к образованию гомоцепей связаны с центральным положением его в ряду электроотрицательностей элементов, проявления им при этом максимально возможной ковалентности. Из других элементов периодической системы подобную возможность следовало бы ожидать от кремния. Однако размеры атома кремния существенно больше размеров углерода (в среднем в 1,7 раза, см. табл. 16.1); энергетические уровни его валентных электронов лежат выше уровней валентных электронов углерода; кремний, в отличие от углерода, имеет на валентной оболочке вакантные *d*-орбитали, а предвнешняя электронная оболочка кремния содержит 8, а не 2 электрона, как у углерода. В результате внешняя электронная оболочка кремния более доступна для реагентов, в присутствии полярных частиц она легко поляризуется; прочность ковалентных связяй Si—Si и Si—H оказывается меньше прочности связей C—C и C—H (см. табл. 4.6); при этом проявляется возможность к координации вокруг кремния групп, являющихся донорами электронов. Кремний склонен к образованию связей с атомами более электроотрицательных элементов, имеющих неподеленные пары электронов, чем к образованию гомоатомных связей. Другие, соседние с углеродом элементы — бор и азот — не могут проявлять в гомоатомных цепях максимальной для элементов второго периода ковалентности и, таким образом, также не могут конкурировать с углеродом. Поэтому элементоорганические соединения, как правило, содержат обычные углеводородные группировки с функциональными группами, типичными для органических соединений.

Вторая особенность элементоорганических соединений заключается в том, что прочность высокополярных химических связей ряда элементов больше прочности соответствующих связей углерода. Особенно наглядно это видно для связей кремния с кислородом (см. данные табл. 4.6 и объяснение причин в разд. 4.5.7).

Выше отмеченные особенности приводят к тому, что по сравнению с органическими элементоорганические соединения более склонны к реакциям, приводящих к образованию полимерных гетероатомных цепей Э—О—Э, отличающихся повышенной термической устойчивостью.

Третьей особенностью элементоорганических соединений, тесно связанной с уже отмеченными причинами и сближающей их с неорганическими соединениями, является повышенная реакционная способность функциональных групп, находящихся у другого элемента (Si, P, S, Al, Ti и др.), нежели у углерода. Среди таких функциональных групп часто используются Cl, Br, OH, OR, OCOR, $NH_2$, SH. Поэтому среди элементоорганических соединений встречаются и весьма агрессивные вещества.

Четвертой особенностью является то, что в элементоорганических соединениях роль кратных связей элемента вида $p_\pi$—$p_\pi$ существенно ниже роли других видов связи и часто важную роль начинают играть $d$-орбитали элемента.

Элементоорганические соединения встречаются в природе достаточно редко, большинство их получено различными синтетическими методами. Тем не менее многие элементоорганические соединения играют важную роль в живой природе (см. ниже).

Из 100 химических элементов, встречающихся в природе, в состав живого вещества входят только 22. В состав органических веществ входят: C, H, O, N, P, S, Na, K, Mg, Ca, Cl. В очень малых количествах (следы) обнаружены элементы B, Al, Si, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, I. В бо́льших количествах элементы действуют на организм угнетающе. Воздействие тех или иных элементов на организм человека связано с образованием и каталитическим влиянием их соединений с органическими веществами. Поэтому для многих элементоорганических соединений характерна токсичность. Даже в тех случаях, когда образование конкретных элементоорганических соединений, отвечающих за токсичность элемента, не установлено, проявление таких свойств должно предполагаться.

## 30.2. Классы элементоорганических соединений

По характеру химической связи элементов с углеродом и другими элементами в их составе элементоорганические соединения делят на две большие группы. В первую группу включают соединения $s$- и $p$-элементов (*непереходных элементов*), а во вторую — органические производные $d$- и $f$-элементов (переходных элементов). Для соединений первой группы характерно образование ковалентных полярных $\sigma$-связей. Для органических производных второй группы типичны комплексные соединения с участием $d$-электронов предвнешней электронной оболочки атомов элемента. Существуют и другие способы классификации, однако свойства элементоорганических соединений столь разнообразны, что проще рассмотреть наиболее типичные из них в порядке изменения строения электронной оболочки атома элемента, как это делалось при рассмотрении свойств неорганических соединений.

**30.2.1.** ***Элементоорганические соединения s-элементов.*** Электроотрицательность щелочных элементов находится в пределах от 1,0 у лития до 0,7 у цезия и франция. Ионность химической связи их с углеродом составляет 40÷50%. Поэтому все органические производные щелочных элементов, кроме соединений лития, являются твердыми нелетучими солеобразными веществами с ионной связью. В органических растворителях они не растворимы. Литийорганические соединения имеют бо́льшую долю ковалентного характера в химической связи, они растворимы в органических растворителях.



**Литийорганические соединения** состава RLi получают при взаимодействии соответствующих галогенпроизводных органических соединений (*органилгалогенидов*[1]) RX с металлическим литием:

$$RX + 2Li \longrightarrow RLi + LiX,$$

где R — органический радикал, X — галоген.

В силу своей высокой химической активности литийорганические соединения являются ценными веществами для осуществления синтеза разнообразных органических и новых элементоорганических соединений. Они способны присоединяться к разнообразным соединениям по кратным углерод-углеродным связям, что в системах с сопряженными связями вызывает их полимеризацию. Например, в случае изопрена протекают следующие реакции:

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 + RLi \longrightarrow \begin{cases} LiCH_2{-}C(CH_3)(R){-}CH{=}CH_2 \\ CH_2{=}C(CH_3){-}CH(Li){-}CH_2R \\ (H_3C)(LiH_2C)C{=}C(CH_2R)(H) \\ (H_3C)(LiH_2C)C{=}C(H)(CH_2R) \end{cases}$$

Любое из вновь получившихся соединений также является литийорганическим. Поэтому оно вновь может присоединяться к другим молекулам с сопряженными связями и т. д. В результате протекает наращивание цепи, идет процесс полимеризации[2]. По этой причине литий- , а также и натрийалкилы используются в промышленности для полимеризации бутадиена ($CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$), изопрена ($CH_2{=}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$), стирола ($C_6H_5CH{=}CH_2$) в производстве синтетического каучука (см. разд. 31.1.1). Литийорганические соединения способны присоединяться по кратным связям углерод—азот, углерод—кислород, углерод—сера и к другим группам.

По химическим свойствам органические производные натрия и более тяжелых щелочных элементов близки к литийорганическим.

Для всех элементов IIA подгруппы также получены органические производные. *Бериллийорганические соединения, как и другие соединения этого элемента, токсичны.* Лучше изучены соединения магния.

[1] Органил — обобщенное название органического заместителя, им может быть алкил, фенил и любая другая органическая группа.

[2] О понятии полимеризация см. разд. 31.1.1.

**Магнийорганические соединения.** Представители данных соединений хорошо известны в органическом синтезе как *реактивы Гриньяра* — эфирные растворы продукта взаимодействия алкилгалогенида с магнием в среде эфира:

$$RX + Mg \longrightarrow RMgX.$$

Если получаемые соединения содержат кроме органической группы также галоген, такие соединения называются *смешанными*.

Магнийорганические соединения приведенного состава в растворах существуют в виде сложной равновесной системы различных частиц: ионов магния и галогена, мономерной молекулярной формы, циклической димерной формы и других образований:

$$\begin{array}{ccccc} & & 2RMg^{+} + 2X^{-} & & \\ & & \uparrow\downarrow & & \\ RMg\langle X_2 \rangle MgR & \rightleftarrows & 2RMgX & \rightleftarrows & R_2Mg + MgX_2 \\ \uparrow\downarrow & & & & \uparrow\downarrow \\ RMg^{+} + RMgX_2^{-} & & \rightleftarrows & & R_2Mg\langle X_2 \rangle Mg \end{array}$$

*Полные* магнийорганические соединения (образованные при полном замещении всех атомов галогена на органические группы) получают смещением равновесия одной из вышеприведенных реакций:

$$2RMgX \rightleftarrows R_2Mg + MgX_2$$

добавлением веществ — доноров электронов. Молекулы этих доноров связывают молекулы дигалогенида магния в нерастворимы комплексы, поэтому равновесие данной реакции смещается вправо.

Магнийорганические соединения способны присоединяться по кратным связям: углерод—углерод, углерод—азот, углерод—кислород, углерод—сера. Они участвуют в различных реакциях, в том числе для получения органических соединений других металлов, гормонов и витаминов и являются одними из наиболее ценных реактивов для синтеза. По реакционной способности они уступают литийорганическим соединениям и во многих случаях постепенно заменяются ими.

В организме человека 99% всех атомов металлов составляют Na, K, Mg и Ca. Эти металлы являются важнейшими факторами для развития растительного и животного организма. В отличие от натрия, калий в преобладающем количестве находится внутри клеток. Ион калия играет важную роль в некоторых физиологических и биохимических процессах, например, он участвует в проведении нервных импульсов. Определенная концентрация калия в крови необходима для нормальной работы сердца. В организм калий поступает главным образом с растительной пищей; суточная потребность взрослого человека в нем составляет 2—3 г. Магний образует хелатное комплексное соединение с атомами азота в кольцах органического вещества — пиролла (хлорофилл). Недостаток магния в организме человека ведет к белой горячке, ознобу, судорогам, онемению конечностей. Отмечено, что у лиц, страдающих алкоголизмом, всегда имеется недостаток в организме магния. По значению радиуса к иону калия близок ион бария и поэтому последний способен замещать калий в его соединениях. В результате барий является мускульным ядом.

Наиболее токсичными из *s*-элементов являются литий и бериллий. Повышение концентрации ионов лития в крови угнетает функцию почек и нарушает деятельность центральной нервной системы. Бериллий повреждает кожу, вызывает заболевание легких — бериллиоз, заканчивающееся смертью. Рекомендуется вообще вывести бериллий из обращения.



**30.2.2. *Элементоорганические соединения p-элементов.*** Среди органических соединений *p*-элементов лучше изучены и нашли наибольшее применение соединения кремния, фосфора, бора, алюминия и некоторых других элементов. Химия этих соединений в значительной мере развивалась благодаря успешному поиску практически важных веществ.

**Органические производные бора.** К наиболее хорошо изученным бороргаческим соединениям относятся триорганилбораны $R_3B$. Универсальный способ получения триорганилборанов заключается в осуществлении реакции *переметаллирования*:

$$3R_nM + nBX_3 \rightleftarrows nBR_3 + 3MX_n\,,$$

где применяются органические соединения разнообразных металлов (M).

Все триорганилбораны мономерны, их температуры плавления, кипения, плотности близки к значениям соответствующих углеводородов. Все три ковалентные связи бора расположены в одной плоскости под углами 120°. Бор имеет одну вакантную орбиталь, поэтому бор электронодефицитен. Дефицит усиливается еще и тем, что более электроотрицательные атомы углерода смещают к себе электронную плотность ковалентных связей B—C. Это приводит к тому, что триорганилбораны являются электроноакцепторами и образуют комплексы с молекулами — донорами электронов, особенно аминами.

Триорганилбораны обычно растворимы в мало полярных растворителях. По отношению к воде они инертны: чтобы осуществить частичное превращение в гидроксидиметилборан $(CH_3)_2BOH$ необходимо выдержать триметилборан при 180 °C в течение 7 ч. Триорганилбораны чувствительны к кислороду воздуха и к другим окислителям, превращаясь в конечном итоге в спирты и ортоборную кислоту.

Практически ценными соединениями являются эфиры борной кислоты — *триорганилбораты*. Они легко получаются действием спирта на буру, борный ангидрид или ортоборную кислоту, например,

$$B(OH)_3 + 3ROH = B(OR)_3 + 3H_2O.$$

Получаемый таким образом *триметилборат* является бесцветной прозрачной жидкостью. Это соединение применяется в качестве газообразного флюса при сварке металлов и для синтеза триметоксибороксола и др. *Триметоксибороксол* получается при взаимодействии триметилбората с борным ангидридом:

$$B(OCH_3)_3 + B_2O_3 \longrightarrow H_3COB\begin{matrix} \diagup O - BOCH_3 \diagdown \\ \diagdown O - BOCH_3 \diagup \end{matrix}O$$

Триметоксибораксол представляет собой бесцветную вязкую жидкость, являющуюся эффективным средством для гашения загоревшихся металлов (натрий, литий, калий, магний, цирконий, титан). Вследствие высокой температуры горения обычные средства для этой цели неприменимы. Триметоксибораксол при разбрызгивании в пламени сгорает с образованием оксида бора, который покрывает металл стекловидной пленкой, прекращая доступ кислорода.

Триорганилбораты являются хорошими катализаторами полимеризации многих мономеров, их применяют в качестве присадок к углеводородным маслам, в качестве защитной среды от окисления металла в процессе литья, в органическом синтезе.

*Алкилборные кислоты* и их эфиры используют в качестве добавок к моторным топливам.

Бор образует *тетраорганилбораты* в виде солей металлов и множество других соединений с органическими группами.

**Алюминийорганические соединения** бывают трех типов: $RAlX_2$, $R_2AlX$ и $R_3Al$. Они способны ассоциироваться за счет образования новых двухцентровых связей по донорно-акцепторному типу, либо трехцентровых связей с мостиковым атомом между двумя атомами алюминия:

$H_3C$ $CH_3$ $CH_3$
Al Al
$H_3C$ $CH_3$ $CH_3$

R H R
Al Al
R R
H H
Al
R R

$H_3C$ Cl $CH_3$
Al Al
$H_3C$ Cl $CH_3$

Близкий вид ассоциации свойственен и отдельным магний- и литийорганическим соединениям, но для алюминийорганических соединений проявляется чаще и многообразнее. Это связано с тем, что в мономерных молекулах, например, $(CH_3)_2AlCl$ остается незанятой электронами несвязывающая молекулярная орбиталь, включающая *p*-атомную орбиталь алюминия. Таким образом, каждая молекула диметилалюминийхлорида имеет нереализованную в химической связи ковалентность, равную единице, за счет наличия вакантной орбитали. Данная молекула является электронодефицитной, так как количество связывающих и несвязывающих орбиталей больше числа электронных пар, размещающихся на них. Поэтому мономерные алюминийорганические соединения склонны присоединять молекулы с неподеленными электронными парами (галогенсодержащие) или молекулы с располагающимися на высоколежащих по энергии разрыхляющих молекулярных орбиталях парами электронов. Электронную ненасыщенность они также компенсируют за счет образования трехцентровых связей, как это имеет место в молекулах боранов (см. разд. 15.2).

Для получения триалкилпроизводных алюминия имеется около десятка способов, в том числе с использованием других элементоорганических соединений (лития, магния, ртути и др.). Наиболее удобным и экономически выгодным методом промышленного получения таких соединений является прямой синтез:

$$Al + H_2 + H_2C = CH_2 \longrightarrow Al(C_2H_5)_3.$$

Алюминийорганические соединения применяются в качестве катализаторов при получении полимерных материалов, как исходное сырье для синтеза высших спиртов и карбоновых кислот, как добавки к реактивным топливам. Наибольшее практическое значение среди алюминийорганических соединений имеют триалкилпроизводные: триэтилалюминий, триизобутилалюминий и др.

Алюминийорганические соединения способны легко самовоспламеняться на воздухе даже при очень низких температурах (до $-68\,°C$). Взаимодействие их с водой сопровождается взрывом. Поэтому *при работе с этими веществами должны соблюдаться особые меры предосторожности.*

Ионы алюминия оказывают токсическое воздействие на организм человека в виде запоров и нервных отклонений, вызывает слабоумие, потерю речи, заболевания костей и даже смерть престарелых людей. Такое влияние алюминия обусловлено тем, что он связывает имеющийся в организме фосфор, приводя к фосфатному истощению.

Таллий — высокотоксичный металл, который вызывает аллопецию (облысение).



**Кремнийорганические соединения.** Для кремния известно большое число соединений, в которых атомы кремния химически связаны с атомами углерода. Эти соединения называются *кремнийорганическими.*

Кремний во многих элементоорганических соединениях обычно имеет ковалентность близкую к четырем и так же, как и углерод, — тетраэдрическую направленность ковалентных связей. Связь его с углеродом малополярна. Связи кремния Si—Si и Si—H легко разрушаются в полярных средах, а соответствующие соединения энергично реагируют с кислородом. Устойчивых кремнийорганических соединений, по своей структуре и составу аналогичных органическим соединениям с двойной или тройной связью между атомами кремния, не существует. Это связано с общим свойством для элементов третьего периода неспособностью к образованию прочных $p_\pi$—$p_\pi$-связей. Поэтому отсутствуют устойчивые кремниевые аналоги органических соединений: ароматических углеводородов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров.

Однако кремний образует множество кремнийорганических соединений, содержащих помимо связи Si—C также химические связи кремния с атомом — неметаллом VA÷VIIA подгрупп.

*Органохлорсиланы.* К числу производимых в промышленности относятся моно-, ди- и трихлорсиланы с различными органическими группами у атома кремния, например:

| | | |
|---|---|---|
| $(C_2H_5)_3SiCl$ | $C_6H_5SiHCl_2$ | $C_9H_{19}SiCl_3$ |
| триэтилхлорсилан | фенилдихлорсилан | нонилтрихлорсилан |

Из разнообразных методов получения наиболее перспективен прямой синтез органохлорсиланов:

$$Si + RX \longrightarrow R_2SiX_2 + RSiX_3 + R_3SiX + SiX_4 + \cdots$$

Этот процесс в присутствии катализаторов (на основе меди или серебра) протекает с высокой скоростью и образованием целевых продуктов.

В основном органохлорсиланы представляют собой бесцветные или окрашенные, легкоподвижные или вязкие жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. На воздухе они дымят вследствие гидролиза влагой воздуха:

$$\underset{\text{триметилхлорсилан}}{2(CH_3)_3SiCl} + H_2O = \underset{\text{гексаметилдисилоксан}}{(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3} + 2HCl.$$

При гидролизе дихлорсиланов получаются соединения циклической структуры, а при гидролизе трихлорсиланов — пространственной. Все органохлорсиланы намного более реакционноспособны, чем хлорорганические соединения, вступая в реакции расщепления связи Si—Cl.

Органохлорсиланы широко применяются в производстве кремнийорганических олигомеров и полимеров[3)], пластмасс, технических жидкостей, лаков.

*Эфиры ортокремниевой кислоты и ее производные.* Из кремнийорганических соединений, не имеющих связей Si—C, наиболее широко применяются эфиры ортокремниевой кислоты $Si(OH)_4$. Производные эфиров ортокремниевой кислоты содержат связи Si—C. Например,

| | | |
|---|---|---|
| $Si(OC_2H_5)_4$ | $CH_3(C_6H_5)Si(OCH_3)_2$ | $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ |
| тетраэтоксисилан | метилфенилдиметоксисилан | γ-аминопропилтриэтоксисилан |

[3)] О понятиях олигомер и полимер см. гл. 31.

В производстве для получения таких соединений осуществляют этерификацию тетрахлорида кремния безводными спиртами или фенолами, которая протекает ступенчато:

$$SiCl_4 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} ROSiCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} (RO)_2SiCl_2 \xrightarrow[-HCl]{+ROH} (RO)_3SiCl \xrightarrow[-HCl]{+ROH} (RO)_4Si\,.$$

*Тетраэтоксисилан* представляет собой прозрачную бесцветную жидкость со слабым эфирным запахом. Растворяется в органических растворителях. Гидролизуется водой в присутствии каталитических количеств кислот или щелочей с образованием соединений с силоксановой (Si — O — Si) связью линейного, циклического и пространственного строения и этилового спирта. При действии других элементоорганических соединений со связью металл—углерод (например, магнийорганических) этоксигруппа замещается на органический радикал. Таким образом получают замещенные эфиры ортокремниевой кислоты.

Эфиры ортокремниевой кислоты и ее производные нашли самостоятельное применение для получения чистого кремния, синтеза других кремнийорганических соединений, стабилизаторов и модификаторов различных полимерных смесей и резин, связующих для композиционных материалов, как активные отвердители полимеров. Особую ценность они представляют как исходные вещества для получения кремнийорганических олигомеров и полимеров.

*Силатраны.* Общее название силатраны используют для эфиров ортокремниевой кислоты, содержащих азот в эфирной группировке. Общая формула этих соединений видна из схемы:

[Структурная формула силатрана: N → Si, три группы O, X]

X = H, R, OR, OCOR и др.

Органилсилатраны представляют собой большие красивые кристаллы преимущественно игольчатой формы, хорошо растворяющиеся в полярных органических растворителях. Метил- и этилсилатраны растворимы и в воде.

Силатраны нашли использование в сельском хозяйстве (для повышения урожайности сельскохозяйственных культур), медицине (для заживления ран и ожогов, лечения дерматитов и атеросклероза, для стимулирования роста волос и препятствования их выпадению) и др. благодаря своей биологической активности.

*Ацетоксиорганосиланы* — соединения общей формулы $R_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$, где $n = 0 \div 3$ так же, как и органохлорсиланы, легко гидролизуются. Однако при их гидролизе выделяется не хлороводород, а слабая уксусная кислота. Поэтому, например, триацетоксиметилсилан можно применять для придания водоотталкивающих свойств (*гидрофобизации*) тканей, бумаги.

Среди кремнийорганических соединений имеется большой выбор гидрофобизаторов — соединений, придающих материалам водоотталкивающие свойства. В молекулах таких соединений у атомов кремния содержатся как органические группы, так и группы, способные легко реагировать с водой (H, Cl, OR, OCOR, NH). Гидрофобизирующую жидкость в виде раствора или эмульсии с концентрацией гидрофобизатора от 0,5 до 10% (об.) наносят на предварительно очищенную поверхность материала. В результате взаимодействия гидролизуемых групп гидрофобизатора с гидроксильными группами, имеющимися на поверхности материала, образуется защитная пленка, приближенная



структура которой показана на схеме:

[Схема: три атома Si с радикалами R, связанные мостиками O и через O присоединённые к поверхности; подпись «материал»]

В результате поверхность материала защищена от воздействия воды неполярными группами органических заместителей у кремния, а материал теряет способность смачиваться водой и капиллярно ее всасывать. В то же время гидрофобные пленки на основе кремнийорганических соединений проницаемы для пара и воздуха, благодаря чему сохраняется важная способность материала «дышать».

Кремнийорганические соединения применяются для придания несмачиваемости стеклу, бумаге, ткани, коже и кожзаменителям, строительным материалам.

*Органосилоксаны.* К органосилоксанам относят обширный класс соединений, содержащих неорганическую по природе силоксановую группировку ... — Si — O — Si — O — ..., обрамленную органическими группами, например,

$$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_3$$

гексаметилдисилоксан

[Циклическая формула: три группы $Si(CH_3)_2$, соединённые атомами O в шестичленный цикл]

гексаметилциклотрисилоксан

Органосилоксаны могут быть линейного, циклического и разветвленного строения. Все они характеризуются высокой гибкостью и свободой вращения атомных группировок вокруг связей Si — C и Si — O. Кроме того, силоксановая связь является высоко полярной ковалентной связью с ионностью около 40% (см. табл. 4.6). Участки разной полярности отдельных силоксановых группировок линейных силоксановых цепей при вращении вокруг связей стремятся расположиться в пространстве так, чтобы дипольные моменты разных группировок были, по возможности, скомпенсированы. В результате линейные органосилоксаны свертываются в спирали и клубки. Это их свойство имеет большое практическое значение, приводя к малой зависимости их вязкости и других свойств от температуры (см. разд. 36.2.3).

Кроме этого, сама силоксановая связь отличается особенностями электронного строения. Орбитали кремния под влиянием заместителей могут становиться более сжатыми или более диффузными, в зависимости от знака и величины эффективного заряда атома. Это сказывается на электронном распределении и участии валентных 3*s*-, 3*p*- и 3*d*-орбиталей кремния в электронной структуре и свойствах силоксановой группировки. В зависимости от природы заместителя у атома кремния и структуры соединения валентный угол мостикового атома кислорода в группировке Si — O — Si изменяется от 86° до 180°.

Мономерные и олигомерные органосилоксаны используются при получении пластических масс, жидкостей для вакуумных систем, теплоносителей и охлаждающих жидкостей. Они используются как пеногасители, отвердители, гидрофобизаторы, антиадгезионные составы, электроизоляционные материалы, герметики, материалы для медицинской техники и фармацевтики и др.

*Полимерные кремнийорганические соединения.* В 1936 г. К. А. Андрианов разработал метод синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений, положенный в основу промышленного способа получения ряда продуктов, обладающих ценными свойствами. После этого получено огромное количество кремнийорганических олигомеров и полимеров, нашедших разнообразное применение (см. разд. 31.1.2).

**Оловоорганические соединения**. Значительный интерес представляет биологическая активность оловоорганических соединений состава $R_3SnX$. Это связано с тем, что неорганические соединения олова нетоксичны, поэтому токсичность оловоорганических соединений является следствием наличия органических групп. Триорганилпроизводные олова участвуют в фундаментальных биохимических процессах. Они действуют на млекопитающих, насекомых, бактерии, грибы, растения. Поэтому оловоорганические соединения применяются в качестве *пестицидов*[4] в сельском хозяйстве. Их *фунгицидную активность*[5] используют в качестве противоплесневых добавок к эмульсионным краскам, пастам для обоев и пропиткам для древесины.

Оловоорганические соединения нашли применение и в химических процессах. Так, поливинилхлорид (см. разд. 31.1.1) начинает быстро разлагаться с выделением хлороводорода при обычной температуре обработки 180 °C. Добавление, например, в полимер соединения $(CH_3)_2Sn(SCH_2CO_2\text{-изо}C_8H_{17})_2$ позволяет стабилизировать полимер при данной температуре.

**Свинецорганические соединения**. Из органических соединений свинца широко известен тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$. *Тетраэтилсвинец* (ТЭС, «этиловая жидкость») значительно повышает октановое число бензина, препятствует детонации топлива (см. разд. 36.1.2). Добавка к бензину всего 0,5% (масс.) ТЭС позволяет вдвое увеличить степень сжатия топлива в цилиндре двигателя внутреннего сгорания и, значит, существенно увеличить мощность двигателя. Все органические соединения свинца ядовиты, поэтому ТЭС постепенно заменяется другими антидетонаторами (см. разд. 29.11).

Важно отметить, что в отличие от неорганических соединений, где наиболее устойчивы соединения свинца (II), среди свинецорганических соединений большинство соединений свинца (IV) вполне стабильны. Для свинца известны моно-, ди-, три- и тетраорганилгалогениды: $R_nPbX_{4-n}$, где $n = 1 \div 4$.

*Все растворимые соединения свинца ядовиты.* Активными биохимическими агентами свинца в организмах животных являются его триорганилзамещенные соединения. В организме человека свинец скапливается в костях. Он ингибирует действие важных ферментов, способствующих введению железа в состав крови, понижает гемоглобин. Избыточное содержание свинца ведет к параличу нервов сгибающих и разгибающих мышц, конвульсиям, даже коме (называется свинцовая энцефалопатия). Действие фатально и необратимо. Оказывает влияние на всю систему воспроизведения потомства.

Обращение со свинецорганическими соединениями требует особой осторожности.

**Фосфорорганические соединения**. Несмотря на то, что фосфор находится в одной подгруппе с азотом его органические производные по составу и свойствам существенно отличаются от азотсодержащих органических соединений.

[4] Слово «пестициды» происходит от латинского *pestis* — зараза и *caedo* — убиваю. Пестицидами называются ядохимикаты, применяемые для борьбы с сорняками, с вредителями, болезнями сельскохозяйственных растений, деревьев, кустарников, растений, зерна, плодов и т. д.

[5] Фунгициды — химические препараты для уничтожения или предупреждения развития грибов и бактерий — возбудителей болезней сельскохозяйственных растений.



Так, нет соединений азота с ковалентностью более четырех, но фосфор образует соединения с пятью ковалентными связями. Примером такого соединения является пентафенилфосфоран $(C_6H_5)_5P$, где в образовании химических связей используются $s$-, $p$- и $d$-валентные орбитали фосфора. В других соединениях фосфора с ковалентностью равной пяти в кратной связи имеется составляющая $p_\pi$—$d_\pi$-типа. К таким соединениям относятся:

$$(C_2H_5)_3P{=}O \qquad CH_3{-}P(OH)_2{=}O \qquad C_6H_5{-}P(H)(OH){=}O$$

триэтилфосфиноксид; метилфосфоновая кислота; фенилфосфиновая кислота

В то же время фосфор не образует устойчивых ненасыщенных соединений с помощью $p_\pi$—$p_\pi$ связей, аналогичных нитро- и другими органическим производным азота.

Из фосфорорганических производных наиболее устойчивы и важны соединения пятиковалентного фосфора: производные фосфоновых и фосфиновых кислот. Метод получения таких соединений заключается в действии галогеналкила на эфиры фосфористой кислоты, например,

$$(RO)_2P{-}OR + R'Br \longrightarrow \left[(RO)_2P(R')(Br)(OR)\right] \longrightarrow R'(RO)P(OR){=}O + RBr$$

Из приведенной схемы видно, что сначала алкилбромид присоединяется к молекуле эфира фосфористой кислоты с образованием пятиковалентного фосфора. Затем происходит преобразование соединения (перегруппировка Арбузова) с отщеплением алкилбромида и получением эфира акилфосфоновой кислоты. Благодаря этой реакции, открытой А. Е. Арбузовым, получены самые разнообразные фосфорорганические соединения.

Многие органические производные фосфиновых и фосфоновых кислот чрезвычайно высоко физиологически активны. Среди них находятся известные бывшие боевые отравляющие вещества, например,

$$CH_3(F)P({=}O){-}OCH(CH_3)_2 \qquad CH_3(RO)P({=}O){-}SCH_2CH_2N(CH_3)_2$$

зарин; V-газы

Фосфорорганические соединения подобного типа нашли применение в медицине.

Среди фосфорорганических соединений найдены эффективные пестициды. Среди них оказались очень сильные *инсектициды* и *акарициды*[6], например, хлорофос:

$$(CH_3O)_2P({=}O){-}CH(OH){-}CCl_3$$

[6] Акарициды — препараты, применяемые против растительноядных клещей.

Хлорофос широко применяется в сельском хозяйстве для защиты растений, в санитарии и ветеринарии.

Большое преимущество фосфорноорганических пестицидов по сравнению с органическими состоит в их способности быстро гидролизоваться с образованием нетоксичных для теплокровных животных веществ.

Триорганофосфаты, например, трикрезилфосфат $(CH_3C_6H_4O)_3PO$, нашли широкое применение в качестве пластификаторов (см. разд. 35.2) при производстве кинопленки, линолеума, искусственной кожи, быстровысыхающих лаков, пластмасс. Их преимущество перед органическими пластификаторами заключается в значительно меньшей летучести.

**Мышьякорганические соединения**. Органические производные мышьяка так же, как и фосфорорганические соединения, бывают и опасными ядами, и ценными лекарствами. Например, $\alpha$-льюисит $ClCH{=}CHAsCl_2$ был штатным отравляющим веществом кожно-нарывного действия в отдельных странах. Натриевая соль метиларсиновой кислоты

$$H_3C{-}As({=}O)(ONa)_2$$

в виде кристаллогидрата на шесть молекул воды под названием арренал применялась для лечения малокровия.

Воздействие соединений мышьяка приводит к параличу конечностей, шелушению и пигментации кожи, сонливости, плохой памяти, бредовому состоянию. Установлена связь между содержанием мышьяка в воздухе и заболеванием рака легких.

### 30.2.3. *Элементоорганические соединения d-элементов.* **Органические соединения элементов IIБ подгруппы**

Элементы подгруппы цинка имеют замкнутую устойчивую $3d$-электронную подоболочку, которая обычно не участвует в образовании химических связей элементов. Главную роль при этом играет внешняя $4s^2$ электронная подоболочка, по электронной конфигурации которой эти элементы являются частичными электронными аналогами элементов IIА подгруппы. Поэтому элементоорганические соединения элементов подгруппы цинка имеют определенное сходство с магнийорганическими соединениями. Причем *цинкорганические соединения* были первыми элементоорганическими соединениями, примененными для органического синтеза. В частности, А. М. Бутлеров подтвердил свою теорию строения органических соединений синтезом неизвестного в то время третичного бутилового спирта с использованием диметилцинка $(CH_3)_2Zn$. Однако по реакционной способности, широте применения и удобству использования цинкорганические соединения уступают магнийорганическим соединениям. Диэтилцинк применяется в одном из промышленных способов получения тетраэтилсвинца.

*Кадмийорганические соединения* еще менее реакционноспособны, чем цинкорганические. Используются как катализаторы полимеризации при получении высококристаллического полипропилена, применяемого для приготовления клеев, нанесения защитных покрытий и получения синтетических волокон.

*Кадмийорганические соединения сильно токсичны.*

*Ртутьорганические соединения.* Органические соединения ртути (I) нестабильны. Наоборот производные ртути (II) с алкильными группами получаются довольно легко непосредственным взаимодействием алкилгалогенидов с ртутью или амальгамами щелочных металлов:

$$RX + Hg \longrightarrow RHgX + R_2Hg + HgX_2\,,$$



где X — галоген. Также ртутьорганические соединения получаются реакцией *меркурирования*. Этот процесс заключается в присоединении солей ртути (II) к ненасыщенным системам. Процессы образования ртутьорганических соединений могут осуществляться в природных условиях. Поскольку многие метилртутные соединения растворимы в воде, то они легко могут распространяться в окружающей среде. *Соединения ртути токсичны, это требует соблюдения строгих мер предосторожности при работе с соединениями ртути и самой ртутью.* Многие органические соединения ртути обладают *бактерицидной* и *фунгицидной* (противогрибковой) активностью. Поэтому их применяют для протравливания семян зерновых и других культур. Некоторые соединения обладают сильным мочегонным действием и применяются в медицине. Органические соединения двухвалентной ртути нашли применение в качестве катализаторов в производстве полимеров.

**Органические соединения остальных переходных элементов**. Переходные элементы остальных (кроме IIБ) побочных подгрупп периодической системы в проявляемых их атомами степенях окисления имеют незавершенные электронные $d$-подоболочки предвнешнего уровня. Поэтому, наряду с образованием ординарной полярной ковалентной связи с углеродом за счет вклада внешних $s$- и $p$-орбиталей, они способны образовывать совершенно иные по строению и свойствам соединения за счет участия $d$-орбиталей. В таких соединениях металл можно так же, как и соединения магния, бора, алюминия (см. выше), считать координационно ненасыщенным. Данная ненасыщенность металла теперь определяется наличием вакантных орбиталей не только на внешнем, но и на втором снаружи энергетических уровнях его атома. Природа вакантных орбиталей атома переходного элемента также отличается от орбиталей $s$- и $p$-элементов. Симметрия и пространственная протяженность $d$-орбиталей переходного элемента позволяет им эффективно перекрываться с орбиталями большего числа атомов и удаленных на большее расстояние от металла, чем это возможно для $s$- или $p$-элемента. Поэтому часто органические соединения переходных металлов являются комплексными. С примерами таких комплексных элементоорганических соединений мы уже встречались: ферроцен, дибензолхром, хелаты и др. (разд. 13.4).

Получены и изучены многочисленные комплексы переходных металлов с органическими лигандами. Строение и свойства этих соединений зависят и от типа металла, и от типа лиганда.

В комплексах переходных металлов встречаются следующие основные типы лигандов. Лиганды, связанные с комплексообразователем $\sigma$-связью: разнообразные органические группы, монооксид углерода, а также цианогруппа. Лиганды, образующие с комплесообразователем связь $\pi$-типа, — алкены, алкины, диены, бензол, монооксид углерода и др.

Как и следует из общих положений метода молекулярных орбиталей, а изучение природы химической связи в этих соединениях подтвердило такой вывод, прочность связи металла с органическим лигандом тем выше, чем сильнее перекрываются орбитали металла и лиганда, чем ближе энергии этих орбиталей, чем большее число связывающих и меньшее число разрыхляющих молекулярных орбиталей занято электронами. При детальном рассмотрении электронного строения отдельных комплексов показано, что при образовании $\pi$-связи алкена с металлом происходит не только передача $\pi$-электронов на вакантную орбиталь металла. Дополнительно осуществляется перенос электронов с других орбиталей металла на разрыхляющие орбитали лиганда $\pi$-симметрии. Это объясняет низкую полярность связи металл—лиганд в таких комплексных соединениях и повышает их кинетическую стабильность.

Аналогично в карбонилах металлов монооксид углерода связан с центральным атомом $\sigma$-связью за счет перекрывания орбитали неподеленной электронной пары монооксида углерода с вакантной орбиталью металла:

перенос электронной плотности

Одновременно осуществляется перекрывание заселенной электронами $d$-орбитали металла с разрыхляющей $\pi$-орбиталью CO:

перенос электронной плотности




Наличие этих двух электронных эффектов при образовании карбонилов металлов объясняет повышенный порядок и длину связи M—C, пониженные значения эффективных зарядов на атомах.

Образование подобных стабильных комплексов наиболее выгодно для металлов, находящихся в низших степенях окисления с достаточно большим числом электронов на предвнешней $d$-подоболочке (Fe, Ni, Co, Pd, Pt и др.). Многие комплексы подчиняются правилу 18 электронов (см. разд. 13.2, 13.4). При этом органические лиганды могут предоставлять для образования химической связи различное число электронов (табл. 30.1).

*Таблица 30.1. Количество электронов, передаваемых лигандом при образовании комплексных элементоорганических соединений*

| Название лигандов | Формула или условное обозначение | Число электронов |
|---|---|---|
| Гидридо | H | 1 |
| Галогено | X | 1 |
| Циано | CN | 1 |
| Метоксо | OMe | 1 |
| Алкилтио | SR | 1 |
| Алкил | например $CH_3$ | 1 |
| Карбонил | CO | 2 |
| Триалкиламин | $R_3N$ | 2 |
| Этилен | $H_2C{=}CH_2$ | 2 |
| Нитрозил | NO | 3 |
| $\pi$-Аллил | $H_2C{=}CH{-}CH_3$ | 3 |
| Бутадиен | $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ | 4 |
| $\eta$-Циклопентадиенил* | (пятичленный цикл) | 5 |
| Бензол | (бензольное кольцо) | 6 |

* Буква $\eta$ («эта») указывает, что все ненасыщенные атомы кольца или цепи лиганда связаны с центральным атомом.

Природа переходного элемента также сильно влияет на способность к комплексообразованию через энергии его орбиталей. Например, для элементов четвертого периода V, Cr, Mn, Fe и Co низкие или даже отрицательные степени окисления способствуют максимальному связыванию лигандов. Ближе к началу периода энергия $3d$-орбиталей становится слишком высокой (Ti), а к концу — слишком низкой (Cu) по отношению к энергии орбиталей лигандов.



*$\sigma$-Комплексы.* Соединения с металл-углеродными $\sigma$-связями называют $\sigma$-комплексами. Их получают многочисленными способами, в том числе реакцией переметаллирования с использованием органических соединений лития, магния, алюминия, свинца и других металлов. С помощью этой реакции получают органические соединения Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Rh, Pd, Ir и других $d$-элементов. Перспективно прямое введение металла в органические соединения (*металлирование*), осуществляемое конденсацией паров металла в вакууме при низких температурах с органилгалогенидами. Органические производные с обычной ковалентной ординарной связью переходный элемент — углерод обычно не отличаются высокой устойчивостью. Это связано с высокой полярностью и низкой прочностью химической связи металл — углерод.

*$\pi$-Комплексы.* Соединения, в которых лиганды связаны с металлом за счет $\pi$-связи, называются $\pi$-комплексами. К ним относится первое из полученных органических соединений переходных элементов — соль Цейзе. Соль Цейзе — желтый осадок, получаемый при пропускании этилена через раствор трихлороплатината (II) калия. Ее состав отвечает формуле $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. Молекула этилена связана с центральным атомом за счет поставки своих $\pi$-электронов на молекулярную орбиталь комплекса. В результате образуется структура:

[Cl, Cl, Cl — Pt — $CH_2{=}CH_2$]$^-$

При упаривании подкисленных растворов этой соли получается нейтральный комплекс $[Pt(C_2H_4)_2Cl]$. Сходным методом получены алкеновые комплексы Rh, Pd и других металлов. Карбонилы ряда металлов получаются непосредственным взаимодействием металла и оксида углерода (II). Большое число $\pi$-комплексов синтезировано реакцией замещения лигандов другими органическими группами в уже имеющихся $\pi$-комплексах.

Комплексы переходных металлов существенно стабилизирует циклопентадиенильная группа (табл. 30.1). Ферроцен — основное соединение данного лиганда с переходным металлом, нашедшее широкое практическое применение, получают в соответствии с уравнением реакции:

$$8KOH + 2C_5H_6 + FeCl_2 \cdot 4H_2O = Fe(C_5H_5)_2 + 2KCl + 6KOH + 6H_2O.$$

Комплексы переходных металлов с органическими лигандами используют как реагенты, промежуточные продукты и катализаторы различных химических процессов. Например, карбонил марганца не ядовит и в 2 раза превосходит по антидетонационным качествам тетраэтилсвинец при его добавке к бензину. Разлагая пары карбонилов на исходные компоненты, можно наносить металлические покрытия на стекло, керамику и пластмассу и в самых труднодоступных местах изделия.

*Другие соединения.* Имеются многие важные элементоорганические соединения переходных металлов, не содержащие связи металл — углерод и смешанные соединения. Химия таких соединений интенсивно развивается. Интересны алкоксипроизводные металлов. Некоторые из них нашли очень важное применение для получения жаростойких и коррозионностойких покрытий из оксидов металлов. Другие — в химии полимеров. Так, среди *титаноорганических* соединений практическое применение нашли тетраалкоксититаны: тетрабутоксититан $Ti(OC_4H_9)_4$, который применяется для приготовления электротехнических лаков, как отвердитель полимерных композиций и для получения *полибутоксититаноксана*, используемого в виде связующего для полимерных покрытий и как специальная добавка к теплостойким лакокрасочным материалам.

Сведения о токсичности многих $d$-элементов неупорядоченны. Токсическое действие ртути связано с ее атомарным и двухвалентным состояниями. В биологических системах лантаноиды встречаются только в степени окисления +3. Близость ионных радиусов $Gd^{3+}$ и $Ca^{2+}$ приводит к замещению кальция гадолинием. Растения не аккумулируют лантаноиды и, тем самым, блокируют их поступление в организм человека по пищевой цепи. Радиоактивный уран в основном аккумулируется в почках. Алкоголь понижает токсическое действие урана, выводя его из организма.

Из различных органов человека наивысшая концентрация ванадия обнаружена в легких. Ванадий вызывает сужение кровеносных сосудов, приводя к увеличению кровяного давления; вызывает окисление клеток печени.

Соединения хрома (III) являются нетоксичными, так как они не проникают через кишечный барьер. Однако соединения хрома (VI) легко проходят это препятствие благодаря своей анионной природе. Такой переход может быть обеспечен обычной водопроводной водой, которую для дезинфекции хлорируют. В организме Cr (VI) быстро восстанавливается в Cr (III), который реагирует с аминокислотами и белками. Соединения Cr (III) в организме высоко токсичны и канцерогенны [7]. Хром даже в пылевидном состоянии вызывает рак легких.

Установлено, что марганец мешает осуществлению биологических процессов, протекающих с участием железа и кальция в мозге человека.

Железо относится к числу необходимых организму элементов. В теле человека содержится до 4 г железа, в том числе 3 г в составе красных кровяных клеток в виде гемоглобина. Избыточная концентрация железа отрицательно сказывается на состоянии кишечно-желудочного тракта, печени.

Кобальт является необходимым компонентом витамина $B_{12}$, недостаток которого приводит к остановке роста и анемии. В то же время избыток кобальта проявляет его кардиотоксичность.

[7] «Канцерогенность» (от лат. *cancer* — рак и греч. *génos* — род, происхождение) — свойство химических веществ при определенных условиях их воздействия на организм вызывать рак или другие опухоли.

Глава 31

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы (порядка сотен, тысяч, миллионов и больше), называются *высокомолекулярными соединениями*. К ним относятся соединения *полимерного* и *неполимерного* строения. Молекулы могут состоять из некоторых повторяющихся группировок атомов, такие группировки называются *составными звеньями*. *Полимер* — это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более составных звеньев и обладающее такими свойствами, что они остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Молекулы других веществ также могут включать определенное число составных звеньев, но при этом любое изменение числа таких звеньев приводит к изменению физических (иногда и химических) свойств вещества. Такие вещества, в отличие от полимеров, называются *олигомерами*. Обычно число составных звеньев в молекулах олигомеров не превышает 100. Исходные вещества, используемые для получения полимеров и олигомеров и образующие одно или несколько составных звеньев, называются *мономерами*.

## 31.1. Полимеры

Индивидуальные свойства полимера определяются размером его макромолекулы и ее строением. Размер макромолекулы характеризуется числом повторения составных звеньев, называемым *степенью полимеризации*. Поэтому обобщенная формула макромолекулы полимера записывается указанием составного звена (СЗ) в скобках и степени полимеризации $n$:

$$—[—\text{СЗ}—]_n— .$$

Строение макромолекулы определяется составом и количеством атомов, входящих в составное звено, характером соединения составных звеньев между собой, пространственным расположением отдельных частей макромолекулы относительно других ее частей.

В соответствии с основным делением химических соединений, по типу входящих в составное звено элементов, можно выделить неорганические, органические и элементоорганические полимеры. По происхождению полимеры бывают природные (встречаются в природе, например, натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, белки), модифицированные (дополнительно измененные природные полимеры, например, резина) и синтетические (полученные методом синтеза). По характеру соединения составных звеньев в составе макромолекулы различают полимеры линейные, разветвленные, лестничные, трехмерные сшитые и их видоизменения (рис. 31.1). По отношению к нагреванию выделяют термопластичные и термореактивные (см. ниже). По типу химической реакции, используемой для получения, различают полимеризационные (реакция полимеризации) и поликонденсационные (реакция поликонденсации) полимеры.

*Реакция полимеризации* — процесс, в результате которого молекулы низкомолекулярного соединения (мономера) соединяются друг с другом при помощи перестройки ковалентных связей, образуя новое вещество (полимер), молекулярная масса которого в целое число раз больше, чем у мономера; полимеризация характерна, главным образом, для соединений с кратными (двойными или тройными) связями. *Реакция поликонденсации* — процесс образования полимера из низкомолекулярных соединений, содержащих две или несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением за счет этих групп таких веществ, как вода, аммиак, галогеноводород и т. п.; состав элементарного звена полимера в этом случае отличается от состава исходного мономера.

**31.1.1.** ***Органические полимеры.*** Это разнообразные материалы, обычно получаемые из доступного и дешевого сырья; на их основе получают *пластические массы* (*пластмассы*) — сложные композиции, в которые вводят различные наполнители и добавки, придающие полимерам необходимый комплекс технических свойств, а также синтетические волокна (см. гл. 35).

*Полимеризационные смолы.* К полимеризационным смолам относятся полимеры, получаемые реакцией полимеризации преимущественно этиленовых углеводородов или их производных.

*Полиэтилен* представляет собой полимер, образующийся при полимеризации этилена:

$$\cdots + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \cdots \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \cdots CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\cdots$$

полиэтилен

или сокращенно:

$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_n$$

этилен полиэтилен

Реакцию полимеризации можно представить как результат раскрытия двойных связей в множестве молекул непредельного соединения (в данном случае этилена) и последующего соединения этих молекул друг с другом в одну гигантскую макромолекулу.

В зависимости от условий полимеризации различают три вида полиэтилена: *полиэтилен высокого, среднего и низкого давления.*

*Полиэтилен высокого давления* получают при сжатии его до 150—250 МПа при 150—250 °С. Начало полимеризации этилена вызывается введением небольшого количества (0,05—0,1%) кислорода в виде пероксидов. Этот полиэтилен из всех видов полиэтилена имеет наименьшую среднюю молекулярную массу макромолекулы (около 35000) и наименьшие значения плотности, температуры размягчения. Его прочность на растяжение в 2 раза меньше соответствующей прочности остальных двух видов полиэтилена.

Найдены катализаторы, благодаря которым этилен полимеризуется при более низких давлениях. Например, в присутствии триэтилалюминия $(C_2H_5)_3Al$ с добавкой хлорида титана (IV) $TiCl_4$ (катализатор Циглера) полимеризация протекает при атмосферном или небольшом избыточном давлении (до 0,5 МПа) в среде растворителя (получается *полиэтилен низкого давления*); на оксидах хрома (катализатор Филипса) также в растворителе полимер образуется при давлении до 10 МПа (*полиэтилен среднего давления*).

Полиэтилен среднего и низкого давления — предельный углеводород с молекулярной массой от 50000 до 800000, плотностью около 0,96—0,97 г/см$^3$ и температурой размягчения 130 °С. Он представляет собой бесцветный полупрозрачный в тонких и белый в толстых слоях, воскообразный, но твердый материал. Он обладает высокой химической стойкостью к агрессивным средам (кислотам, щелочам, растворам солей и органическим растворителям), водонепроницаемостью, малой газопроницаемостью и имеет низкое водопоглощение. Этот материал морозостоек. Он легко окрашивается в массе в различные цвета и перерабатывается всеми известными способами переработки пластмасс. Его применяют в качестве электроизоляционного материала, а также для изготовления пленок, используемых в качестве упаковочного материала, для изготовления легкой небьющейся посуды, шлангов и трубопроводов для химической промышленности.



Для контакта с пищевыми продуктами допускается только полиэтилен высокого давления, так как полиэтилен низкого давления может содержать остатки катализаторов — вредные для здоровья человека соединения тяжелых металлов.

К недостаткам полиэтилена относятся: низкая теплопроводность, высокий температурный коэффициент объемного расширения, плохие механические свойства, недостаточная стойкость к свету, бензолу, четыреххлористому углероду, бензину.

*Полипропилен* — полимер пропилена, следующего за этиленом гомолога непредельных этиленовых углеводородов:

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\cdots$$

пропилен полипропилен

Полимеризация протекает в присутствии катализаторов ($R_3Al + TiCl_3$) в растворителе. В зависимости от условий полимеризации получают полипропилен, различающийся по структуре макромолекул, а следовательно, и по свойствам. По внешнему виду это каучукоподобная масса, более или менее твердая и упругая. Отличается от полиэтилена более высокой температурой плавления и более высокой прочностью на растяжение. Например, полипропилен с молекулярной массой выше 80000 размягчается при 174—175 °С. Его теплостойкость, стойкость к истиранию и поверхностная прочность значительно выше, чем у полиэтилена. Используют полипропилен для электроизоляции, для изготовления защитных пленок, труб, шлангов, шестерен, деталей приборов, а также высокопрочного и химически стойкого волокна. Последнее применяют в производстве канатов, рыболовных сетей и др. Пленки из полипропилена значительно прозрачнее и прочнее полиэтиленовых, пищевые продукты в упаковке из полипропилена можно подвергать стерилизации, варке и разогреванию.

Основной недостаток полипропилена — низкая морозостойкость, поэтому рекомендуемая температура эксплуатации изделий из полипропилена находится в интервале от −15 до +100 °С.

*Полистирол* образуется при полимеризации стирола:

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}\cdots$$

стирол полистирол

Он может быть получен в виде прозрачной стеклообразной массы. Применяется как органическое стекло, для изготовления промышленных товаров (пуговиц, гребней и т. п.), в качестве электроизолятора.

Чистый полистирол быстро «стареет», имеет склонность к растрескиванию, характеризуется невысокой термической стойкостью, низкой прочностью и плохой бензостойкостью. Широкое применение находят сополимеры стирола с другими мономерами.

*Поливинилхлорид* (полихлорвинил) получается полимеризацией винилхлорида:

$$n\underset{\substack{|\\ \text{Cl}}}{CH_2{=}CH} \longrightarrow \cdots{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ \text{Cl}}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ \text{Cl}}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ \text{Cl}}}{CH}{-}\cdots$$

винилхлорид (хлористый винил) — поливинилхлорид

Это эластичная белая масса, очень стойкая к действию кислот и щелочей. Хорошо растворяется в дихлорэтане и др. органических растворителях. Высокое содержание хлора обеспечивает полимеру пониженную горючесть.

Поливинилхлорид хорошо совмещается со многими органическими соединениями — ***пластификаторами***, придающими полимеру пластичность и расширяющими температурный интервал его высокоэластического состояния (см. ниже). Полимер, не содержащий пластификатора, называется *винипластом*, а содержащий до 40% (масс.) пластификатора — *пластикатом*.

Широко используется для футеровки труб и сосудов в химической промышленности. Применяется для изоляции электрических проводов, изготовления искусственной кожи, линолеума, непромокаемых плащей.

Основными недостатками винипласта являются невысокая теплостойкость и низкая ударопрочность. С увеличением содержания пластификатора повышается морозостойкость материала, но понижается его механическая прочность и ухудшаются диэлектрические свойства.

Хлорированием поливинилхлорида получают *перхлорвиниловую смолу*, из которой готовят химически стойкое синтетическое волокно *хлорин*.

*Полиакрилаты* и *полиакрилонитрил*. Важное значение имеют полимеры непредельных акриловой $CH_2{=}CH{-}COOH$ и *метакриловой* $CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$ кислот, особенно их метиловых эфиров — *метилакрилата* и *метилметакрилата*, а также *нитрила акриловой кислоты* (или *акрилонитрила*) $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$ — производного этой кислоты, в котором карбоксильная группа $-COOH$ заменена группой $-C{\equiv}N$. Строение важнейших из этих полимеров выражается формулами:

$$\left(-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{CH}-\right)_n \qquad \left(-CH_2-\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{C}}-\right)_n \qquad \left(-CH_2-\underset{\substack{|\\ C\equiv N}}{CH}-\right)_n$$

полиметилакрилат — полиметилметакрилат — полиакрилонитрил

Полиметилакрилат и полиметилметакрилат — твердые, бесцветные, прозрачные, стойкие к нагреванию и действию света, пропускающие ультрафиолетовые лучи полимеры. Из них изготовляют листы прочного и легкого *органического стекла*, широко применяемого для различных изделий. Из полиакрилонитрила получают *нитрон* (или *орлон*) — синтетическое волокно, идущее на производство трикотажа, тканей (костюмных и технических).



*Каучуки* — эластичные материалы, из которых путем специальной обработки получают резину. В технике из каучуков изготовляют шины для автотранспорта, самолетов, велосипедов; каучуки применяют для электроизоляции, а также производства промышленных товаров и медицинских приборов.

***Натуральный (природный) каучук*** (НК) представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород, молекулы которого содержат большое число двойных связей; состав его может быть выражен формулой $(C_5H_8)_n$ (где значение $n$ составляет от 1000 до 3000); он является полимером изопрена:

$$n\,\overset{1}{C}H_2{=}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\overset{2}{C}}{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 \longrightarrow \left(-\overset{1}{C}H_2-\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\overset{2}{C}}{=}\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\right)_n$$

изопрен — натуральный каучук (полиизопрен)

Как видно из этой схемы, при полимеризации изопрена раскрываются обе его двойные связи, а в элементарном звене полимера двойная связь возникает на новом месте — между атомами углерода 2 и 3.

Природный каучук содержится в млечном соке каучуконосных растений, главным образом, тропических (например, бразильского дерева гевея). Другой природный продукт — *гуттаперча* — также является полимером изопрена, но с иной конфигурацией молекул.

Сырой каучук липок, непрочен, а при небольшом понижении температуры становится хрупким. Чтобы придать изготовленным из каучука изделиям необходимую прочность и эластичность, каучук подвергают *вулканизации* — вводят в него серу и затем нагревают. Вулканизованный каучук называется *резиной*.

При вулканизации сера присоединяется к двойным связям макромолекул каучука и «сшивает» их, образуя дисульфидные «мостики».

$$\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & S{-}\cdots & & & & & & S{-}\cdots & & & & \\
 & & | & & & & & & | & & & & \\
 & & S & & & & & & S & & & & \\
 & \overset{1}{} & |\overset{2}{} & & \overset{3}{} & \overset{4}{} & \overset{1}{} & & |\overset{2}{} & & \overset{3}{} & \overset{4}{} & \\
\cdots{-} & CH_2 & {-}C{-} & & CH & {-}CH_2{-} & CH_2 & {-} & C & {-} & CH & {-}CH_2{-} & \cdots \\
 & & | & & | & & & & | & & | & & \\
 & & CH_3 & & S & & & & CH_3 & & S & & \\
 & & & & | & & & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & S & & & & CH_3 & & S & & \\
 & \overset{1}{} & |\overset{2}{} & & |\overset{3}{} & \overset{4}{} & \overset{1}{} & & |\overset{2}{} & & |\overset{3}{} & \overset{4}{} & \\
\cdots{-} & CH_2 & {-}C{-} & & CH & {-}CH_2{-} & CH_2 & {-} & C & {-} & CH & {-}CH_2{-} & \cdots \\
 & & | & & & & & & | & & & & \\
 & & S & & & & & & S & & & & \\
 & & | & & & & & & | & & & & \\
 & & S{-}\cdots & & & & & & S{-}\cdots & & & &
\end{array}$$

В результате вулканизации каучук теряет пластичность, становится упругим.

В нашей стране был найден и впервые в мире осуществлен в промышленном масштабе способ получения *синтетического каучука*. По способу, предложенному С. В. Лебедевым, исходным материалом для производства синтетического

каучука, (СК) служит непредельный углеводород бутадиен, или дивинил, который полимеризуется подобно изопрену:

$$n\,\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2 \longrightarrow (-\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_2-)_n.$$

бутадиен — синтетический каучук (полибутадиен)

По способу Лебедева, исходный бутадиен получают из этилового спирта. Теперь разработано получение его из бутана попутного нефтяного газа.

В настоящее время химическая промышленность производит много различных видов синтетических каучуков, превосходящих во некоторым свойствам натуральный каучук. Кроме полибутадиенового каучука (СКБ), широко применяются *сополимерные каучуки* — продукты совместной полимеризации (*сополимеризации*) бутадиена с другими непредельными соединениями, например со стиролом (СКС) или с акрилонитрилом (СКН):

$$\left(-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}H}-\right)_n$$

бутадиен-стирольный каучук

$$\left(-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-CH_2-\underset{\displaystyle C{\equiv}N}{\underset{|}{C}H}-\right)_n$$

бутадиен-нитрильный каучук

В молекулах этих каучуков звенья бутадиена чередуются со звеньями соответственно стирола и акрилонитрила.

В нашей стране разработано и внедрено в производство получение синтетического полиизопренового каучука (СКИ), близкого по свойствам к натуральному каучуку.

*Конденсационные смолы* — к ним относят полимеры, получаемые реакцией поликонденсации.

*Фенолоформальдегидные смолы*. Эти высокомолекулярные соединения образуются в результате взаимодействия фенола ($C_6H_5OH$) с формальдегидом ($CH_2{=}O$) в присутствии кислот (HCl и др.) или оснований (NaOH, $NH_3{\cdot}H_2O$) в качестве катализаторов. Образование фенолоформальдегидных смол происходит согласно схеме:

$$\cdots + \underset{}{H}{-}C_6H_3(OH){-}\underset{}{H} + \underset{CH_2}{\overset{O}{\|}} + H{-}C_6H_3(OH){-}H + \underset{CH_2}{\overset{O}{\|}} + H{-}C_6H_3(OH){-}H + \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}C_6H_3(OH){-}CH_2{-}\cdots + nH_2O$$

фенолоформальдегидная смола

Процесс сопровождается выделением воды. Фенолоформальдегидные смолы обладают замечательным свойством: при нагревании они вначале размягчаются, а при дальнейшем нагревании (особенно в присутствии соответствующих катализаторов) затвердевают. Из этих смол готовят ценные пластические массы



— *фенопласты*: смолы смешивают с различными наполнителями (древесной мукой, измельченной бумагой, асбестом, графитом и т. п.), с пластификаторами, красителями и из полученной массы изготовляют методом горячего прессования различные изделия. Фенолоформальдегидные смолы нашли применение при производстве строительных деталей из отходов древесины, изготовлении оболочковых форм в литейном деле.

*Полиэфирные смолы*. Примером таких смол может служить продукт поликонденсации двухосновной ароматической терефталевой кислоты с двухатомным спиртом этиленгликолем:

$$nHO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + nHO-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$

терефталетовая кислота — этиленгликоль

$$\longrightarrow \left(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\right)_n + n\,H_2O.$$

полиэтилентерефталат

*Полиэтилентерефталат* — полимер, в молекулах которого многократно повторяется группировка сложного эфира. В нашей стране эту смолу выпускают под названием *лавсан* (за рубежом — *терилен, дакрон*). Из нее готовят волокно, напоминающее шерсть, но значительно более прочное, дающее несминаемые ткани. Лавсан обладает высокой термо-, влаго- и светостойкостью. устойчив к действию щелочей, кислот и окислителей.

Многие синтетические полимеры являются устойчивыми к действию света, тепла, влаги кислорода воздуха в течение многих лет. Даже разрушаясь механически, они не расщепляются на столь малые участки, чтобы они были использованы в пищу микроорганизмами. Все это загрязняет окружающую среду. Поэтому в настоящее время одной из важных проблем в химии полимеров является их утилизация. Для этого используют различные методы: сжигание использованных полимеров, вторичная их переработка в качестве добавок в новые композиционные материалы (строительные, кровельные материалы и др.). Например, мелкую крошку резины отработавших автомобильных шин добавляют в материалы для покрытия дорог, каучук при производстве новых шин. Важным направлением по защите окружающей среды от вредного воздействия неразрушаемых синтетических полимеров является создание таких полимеров, которые были бы склонны к биоразложению. К таким полимерам относятся сложные полиэфиры:

$$\left[-O-(CH_2)_x-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_y-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n$$

где $x$ и $y$ принимают строго определенные значения, а $n \approx 100$.

*Полиамидные смолы*. Полимеры этого типа являются синтетическими аналогами белков. В их цепях имеются такие же, как в белках, многократно повторяющиеся *амидные* —CO—NH— группы. В цепях молекул белков они разделены звеном из одного С-атома, в синтетических полиамидах — цепочкой из четырех и более С-атомов. На свойства полиамидов сильно влияет соотношение числа метиленовых и амидных групп. Полиамиды выдерживают нагрузки,

близкие к допустимым нагрузкам для цветных металлов. Отличающиеся высокой прочностью, эти полимеры применяют также в качестве основы автомобильных шин, для изготовления сетей, различных технических тканей. Полиамидные смолы идут на изготовление синтетических волокон (см. разд. 35.1).

*Капрон* является поликонденсатом аминокапроновой кислоты, содержащей цепь из шести атомов углерода:

$$nNH_2-(CH_2)_5-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle OH}{\lessgtr}}} \longrightarrow \cdots$$

аминокапроновая кислота

$$\cdots-NH-(CH_2)_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\cdots+nH_2O$$

капрон

*Энант* — поликонденсат аминоэнантовой кислоты, содержащей цепь из семи атомов углерода.

*Анид* (*нейлон* или *перлон*) получается поликонденсацией двухосновной адипиновой кислоты $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ и гексаметилендиамина $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$. Строение цепи анида можно выразить формулой:

$$\left(-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\right)_n$$

**31.1.2. *Элементоорганические полимеры.*** Перечень элементоорганических полимеров непрерывно увеличивается. Широкую известность приобрели кремнийорганические полимеры: органосилоксаны (часто их называют силиконами), органосилазаны. Эти полимеры включают неорганический скелет, состоящий из силоксановых (SiOSi) и силазановых (SiNSi) группировок, обрамленных органическими группами:

$$\left(-\overset{\overset{\displaystyle R_1}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R_2}{|}}{Si}}-O-\right)_n \qquad \left(-\overset{\overset{\displaystyle R_1}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R_2}{|}}{Si}}-\overset{\overset{\displaystyle R_3}{|}}{N}-\right)_n$$

Впервые полиорганосилоксаны были синтезированы К. А. Андриановым. Им были получены производные ортокремниевой кислоты $Si(OH)_4$, в которой одна, две или три гидроксильные группы заменены углеводородными радикалами, например:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O-CH_3}{|}}{Si}}-O-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O-CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O-CH_3}{|}}{Si}}-O-CH_3$$



При гидролизе этих эфиров должны были бы получаться соответствующие гидроксилсодержащие соединения кремния, но они тотчас же конденсируются с отщеплением молекул воды и образованием поликонденсатов. Например, вещества, получающиеся при гидролизе смеси $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ и $(CH_3)_3SiOCH_3$, могут далее конденсироваться согласно схеме:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O\boxed{H+HO}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O\boxed{H+HO}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O\boxed{H+HO}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-O-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{Si}}-CH_3+3H_2O.$$

При небольшой степени конденсации (если молекулы содержат около десяти атомов кремния) получаются жидкости, применяемые в качестве смазочных масел. К их ценным свойствам относится незначительное изменение вязкости в широком интервале температур и химическая стойкость. По сравнению с обычными смазочными материалами, представляющими собой смеси предельных углеводородов, они значительно более стойки к действию высоких температур.

При более высокой степени конденсации получаются смолообразные вещества. Вследствие прочности связей $Si-O$ такие смолы весьма стойки к нагреванию; они обладают также хорошими электроизоляционными свойствами и применяются для изоляции электропроводов там, где обычная изоляция ввиду высокой температуры может быстро разрушаться. На основе кремнийорганических смол получают каучукоподобные материалы, сохраняющие свою эластичность при температурах от −60 до +200 °C и не разрушающиеся даже при 300 °C.

Физиологическая инертность полиорганосилоксанов позволяет их использовать в медицине.

*Политетрафторэтилен* — полимер тетрафторэтилена:

$$\underset{\text{тетрафторэтилен}}{nCF_2=CF_2} \longrightarrow \underset{\text{политетрафторэтилен}}{(-CF_2-CF_2-)_n}$$

Политетрафторэтилен выпускается в виде пластмассы, называемой *тефлоном* или *фторопластом*. Весьма стоек по отношению к щелочам, концентрированным кислотам и другим реагентам. По химической стойкости превосходит золото и платину. Негорюч, обладает высокими диэлектрическими свойствами. Применяется в химическом машиностроении, электротехнике.

**31.1.3. *Неорганические полимеры.*** Неорганических полимеров — множество. Отличительным и практически важным свойством многих неорганических полимеров является их термическая и химическая стойкость. Другой отличительной чертой многих неорганических полимеров является их твердость и хрупкость. Это обусловлено наличием пространственной кристаллической структуры и часто высокой долей ионной составляющей химической связи. Влияют и другие особенности природы химических связей углерода $C-C$ и $C-H$ по отношению к химическим связям других элементов (см. разд. 30.1 и 31.2).

Простые вещества многих элементов имеют полимерную структуру. К ним относятся металлы, часть неметаллов. Для элементов главной подгруппы VI группы (S, Se, Te) характерно образование линейных полимерных цепей: пластическая модификация из цепочек $\cdots - S - S - S - \cdots$, свернутых в спирали, что согласуется с ковалентностью атомов этих элементов. Для элементов главных подгрупп III—V групп полимеры могут быть линейными, плоской структуры и пространственными, что также согласуется с ковалентностями атомов.

*Углеродные полимеры.* Углеродные полимеры хорошо известны. Это древесный и каменный уголь, кокс, графит, алмаз. Все они широко применяются в различных отраслях промышленности и техники.

*Углеродные стекла* имеют зеркальную поверхность и отличаются химической инертностью, непроницаемостью для газов и жидкостей, повышенной твердостью и устойчивостью к резким скачкам температуры. Широкое распространение получили *углеродные волокна* (см. разд. 35.1).

К неорганическим полимерам относятся многие представители бинарных соединений: карбиды, нитриды, бориды и др.

*Силикаты* и *алюмосиликаты.* Самыми распространенными сложными соединениями — неорганическими полимерами являются оксиды кремния, алюминия и других металлов. Основу земной коры составляют силикаты и алюмосиликаты, на долю которых приходится в базальтовых породах около 50 и 16% (масс.) соответственно. Состоят эти неорганические полимеры из тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$ и $(AlO_4)^{5-}$, октаэдров $(AlO_6)^{9-}$. Ионы ортосиликата могут объединяться за счет общих атомов кислорода, образуя при этом длинные цепи полисиликатов вида:

```
     O⁻         O⁻         O⁻         O⁻
     |          |          |          |
 —Si— O —Si— O —Si— O —Si— O—
     |          |          |          |
     O⁻         O⁻         O⁻         O⁻
```

Такая *цепочечная* структура встречается в минералах: пироксене, энстатите, диопсиде и сподумене.

*Лестничная* структура образуется при соединении двух параллельных цепочек поперечными мостиковыми атомами кислорода:

```
  O⁻      O⁻ O⁻      O⁻      O⁻ O⁻
  |        \ /       |        \ /
—Si— O —Si— O —Si— O —Si— O—
  |                  |
  O                  O
  |                  |
—Si— O —Si— O —Si— O —Si— O—
  |        / \       |        / \
  O⁻      O⁻ O⁻      O⁻      O⁻ O⁻
```

Появление сшивок между цепями придает полимерам новые свойства, в результате чего соответствующие минералы относятся к волокнистым. Эти минералы (амфиболит, тремолит и др.) входят в состав асбеста.



Другая большая группа силикатов имеет *слоистую* структуру с относительно большим расстоянием между слоями. Эти слои притягиваются к размещающимся между ними катионам металлов. Это взаимодействие слабее, чем энергия ковалентной полярной связи между атомами кислорода и кремния, находящихся в плоскости. Поэтому слоистые минералы легко расщепляются на чешуйки. К ним относятся слюда, тальк. В минералах глины, находящиеся между слоями катионы металлов, могут присоединять воду, что вызывает увеличение расстояния между слоями — глина набухает.

*Трехмерная* структура силикатов отличается непроницаемостью для воды, жесткостью и твердостью. Такая структура присуща кварцу, также встречающемуся в природе в виде минерала — горного хрусталя, драгоценных камней (аметист, топаз, агат, яшма, опал).

Неорганические сополимеры силикатов и алюминатов металлов составляют еще более сложные образования, называемые *цеолитами.* В цеолитах тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$ и $(AlO_4)^{5-}$ образуют полиэдры, содержащие внутри свободные полости и каналы. В этих полостях и каналах размещаются ионы: $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ и др., молекулы воды и других веществ. Благодаря такому строению цеолиты обладают способностью обменивать одни ионы на другие. Так цеолит, содержащий ионы натрия, легко их обменивает в водных растворах на ионы кальция и магния. Вода становится мягкой. Размеры каналов цеолитов определяют допустимые размеры молекул, которые могут быть поглощены цеолитами. Так можно отделить одни молекулы (например, $O_2$, $N_2$) от более крупных ($CH_4$). Важно, что различные природные и искусственно полученные цеолиты могут иметь каналы различных размеров. Это позволяет использовать цеолиты в качестве молекулярных сит разнообразных по строению молекул, например, разделять углеводороды с линейной цепью от углеводородов с разветвленной структурой.

## 31.2. Структура и состояния полимеров

Особенностью полимеров является то, что их использование в технике и быту в значительной мере определяется их физическими свойствами. Физические свойства полимеров тесно связаны с их структурой и состояниями.

Различают следующие виды структуры полимеров: электронную, молекулярную и надмолекулярную структуру.

*Электронная* структура полимеров определяется характером существующей химической связи между атомами элементарного звена и между отдельными участками макромолекулы. Например, в молекуле белка кератине, являющегося основой строения натурального волокна — шерсти, существуют ковалентные полярные связи с высокой долей делокализации электронной плотности между атомами пептидной группировки —HRC—CO—NH—, составляющей скелет макромолекулы. Кроме этого, внутри макромолекулы и между макромолекулами существуют другие виды химической связи, также определяющие пространственную конфигурацию (конформацию) макромолекулы: водородные связи, вандерваальсовы и другие виды взаимодействий. Но электронная структрура полимеров не всегда может быть представлена как сумма электронных структур отдельных его участков. Вследствие большого числа атомов, участвующих во взаимодействии, для полимеров, так же, как и для твердых тел, но при гораздо большем числе влияющих факторов, могут быть рассчитаны валентная зона и зона проводимости. По величине расщепления — разности энергий между ближайшими границами этих зон, могут быть выделены полимеры — изоляторы, полимеры — полупроводники и полимеры — проводники электрического тока. Для полимеров с бесконечными цепями атомов, обеспечивающих делокализацию электронов по всей макромолекуле, предсказывают и сверхпроводящие свойства.

*Молекулярная* структура полимера определяется составом и геометрическим расположением атомов, входящих в его элементарное звено, очередностью появления тех или иных заместителей у атомов основного скелета макромолекулы. В молекулах белков такая структура называется *первичной*. В зависимости от взаимного пространственного расположения атомов скелета макромолекулы, в молекулярной структуре полимеров различают линейные, разветвленные, лестничные и пространственные полимеры (рис. 31.1).

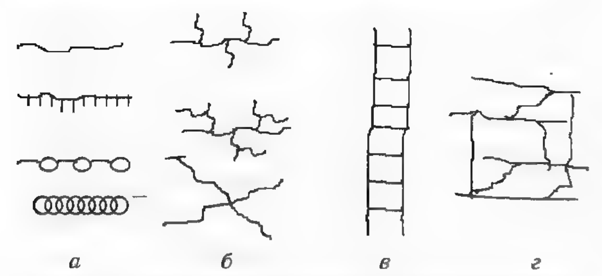



**Рис. 31.1. Схема различных структур макромолекул:** *а* — линейные; *б* — разветвленные; *в* — лестничная; *г* — трехмерная сшитая.

Каждая макромолекула, помимо всего сказанного, может иметь определенную конформацию в пространстве (вытянутую, спиральную, клубкообразную и др.). Это также определяет молекулярную структуру, в химии белков такая структура называется *вторичной*.

Наконец макромолекулы могут объединяться между собой с образованием целых макромолекулярных областей, определенным образом упакованных между собой макромолекул. Такая структура относится к *надмолекулярной* структуре.

Структура полимеров определяет их состояния. Полимеры могут находиться в *кристаллическом*, *жидкокристаллическом* и *аморфном* состояниях. Макромолекулы, построенные в строго определенном порядке и с одинаковой пространственной ориентацией боковых заместителей (соответствующие полимеры называют *стереорегулярными*), при охлаждении расплава полимера образуют состояние, характеризующееся дальним порядком расположения составных звеньев. Возникает кристаллическое состояние полимера. Размеры кристаллических областей полимеров при этом значительно ниже размеров макромолекул и составляют 5000—25000 пм, что при сравнении с длиной химической связи C—C около 154 пм говорит о том, что в таких областях в заданном направлении находится не более 200 атомов. Поэтому кристаллическое состояние полимеров по своей природе является двухфазным — совмещающим аморфное состояние и наличие кристаллических областей (кристаллитов). За пределами кристаллитов составные звенья макромолекулы располагаются так, что обеспечивается лишь ближний порядок в расположении. Каждая цепь макромолекулы может принимать участие в образовании нескольких кристаллитов. В промежутках между кристаллитами различные макромолекулы не образуют между собой упорядоченных областей, располагаясь менее согласованно.

По отношению к температуре полимеры делятся на термопластичные и термореактивные. Линейные, разветвленные и лестничные полимеры могут многократно при нагревании размягчаться и твердеть при охлаждении без существенного изменения своих свойств. Такие полимеры называются *термопластичными*. Термопластичность обусловлена тем, что между макромолекулами полимера существуют только относительно слабые межмолекулярные связи универсальной и специфической природы. Эти связи, как известно, легко разрываются при нагревании и также легко восстанавливаются при охлаждении. К термопластичным полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, фторопласт и др. Из гранул термопластичных полимеров можно изготовить после нагревания и размягчения изделие заданной формы, такие материалы можно сваривать простым нагреванием их соединения. Большинство



неорганических полимеров такими свойствами не обладает. Они имеют полимерную форму, в основном, в твердом состоянии.

Полимеры, у которых макромолекулы имеют пространственную сшитую структуру, не могут так обратимо размягчаться и затвердевать, так как химические связи для разрыва требуют гораздо большей энергии. Если же нагреть полимер до такой температуры, когда имеющиеся химические связи начнут разрываться то сначала, полимер приобретет некоторую подвижность, но затем начнется либо полная его деструкция, либо он вторично заполимеризуется с образованием новых еще более прочных и жестких структур. Такие полимеры называются *термореактивными*. К ним относятся фенолоформальдегидная, мочевиноформальдегидная, полиэфирные, органосилоксановые и др. смолы. Изделия из термореактивных полимеров не размягчаются при нагревании. Неорганические полимеры при нагревании ведут себя иначе. Многие из них при нагревании распадаются на участки меньшей длины, происходит *деполимеризация*.

Рассмотрим как изменяется состояние линейного термопластичного аморфного полимера по мере повышения температуры. При некоторой достаточно низкой температуре полимер является твердым, при этом тепловое движение макромолекул заключается в наличии колебательного движения отдельных атомов и группировок. Твердое состояние аморфных полимеров (таким неорганическим полимером является стекло) называется *стеклообразным*. Все линейные полимеры при низких температурах стеклообразны. По запасу внутренней энергии стеклообразное состояние занимает промежуточное положение между жидким и кристаллическим.

При эксплуатации полимеров и материалов на их основе одними из наиболее важных являются их механические свойства. Для кристаллических тел до некоторой температуры степень его деформации под нагрузкой незначительна, а затем резко увеличивается из-за фазового перехода из кристаллического в жидкое состояние. Однако для стеклообразного (аморфного) тела изменение его деформации принимает другой вид (рис. 31.2).

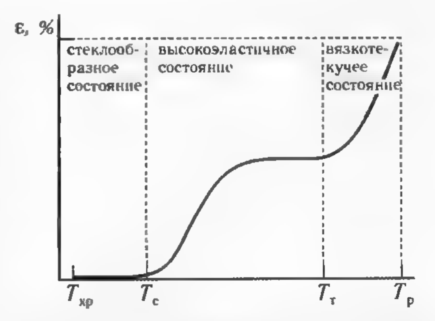



**Рис. 31.2. Изменение относительных размеров образца полимера (ε) при действии постоянной нагрузки в зависимости от температуры:** $T_{хр}$ — температура хрупкости, $T_с$ — температура стеклования (размягчения), $T_т$ — температура текучести, $T_р$ — температура разложения.

Под небольшой нагрузкой упругая деформация полимера не превышает нескольких процентов. При снятии нагрузки полимер восстанавливается в своих размерах.

При повышении температуры начинает проявляться подвижность отдельных сегментов макромолекулы, полимер переходит в *высокоэластичное* состояние. Полимер ведет себя как эластичное тело. Нагрузка вызывает деформацию полимера до 500—800%. При этом скрученные и клубкообразные макромолекулы вытягиваются, спиралевидные — распрямляются. При снятии нагрузки макромолекулы полимера возвращаются в свои равновесные состояния.

Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что энергия вращательных и колебательных движений отдельных частей макромолекулы становится достаточной, чтобы одни макромолекулы могли смещаться относительно других под действием нагрузки. Возникает течение полимера, которое с учетом

высокой вязкости полимеров называют *вязкотекучим*. При снятии нагрузки вязкая жидкость сохраняет полученную форму.

Перечисленные состояния аморфных полимеров называют *релаксационными* состояниями. Все эти состояния находятся в пределах одной — аморфной фазы. Температуры переходов между ними не имеют точных значений, а определяются некоторыми интервалами температур. Часто используют некоторые усредненные температуры данных интервалов. Температурные интервалы переходов из стеклообразного в высокоэластичное и, наоборот, из высокоэластичного в стеклообразное называются температурой стеклования ($T_с$). Температура стеклования — важная эксплуатационная характеристика полимера. Значения $T_с$ для некоторых полимеров приведены в табл. 31.1.

*Таблица 31.1. Температуры переходов некоторых полимеров*

| Полимер | $T_с$, °C | $T_{пл}$, °C для кристаллической фазы |
|---|---|---|
| Политетрафторэтилен | −150 | 327 |
| Полидиметилсилоксан | −120 | −70 |
| Полиизобутилен | −75 | |
| Натуральный каучук | −70 | — |
| Поли-*бис*-трифторэтоксифосфазен | −65 | — |
| Полихлоропрен | −40 | |
| Полибутадиен | −40 | — |
| Поливинилиденхлорид | −17 | — |
| Полиэтилен | −20 | 130 |
| Полиметилакрилат | 10 | – |
| Поливинилацетат | 28 | — |
| Полиэтилметакрилат | 50 | |
| Поливинилхлорид | 80 | — |
| Полистирол | 100 | — |
| Полиакрилонитрил | $> T_р$ | — |
| Ацетат целлюлозы | $> T_р$ | — |

При воздействии постепенно увеличивающихся механических нагрузок полимеры в стеклообразном состоянии сначала деформируются, как обычные твердые тела. При снятии нагрузки полимер возвращается в исходное состояние. Это связано с тем, что восстанавливаются равновесные значения валентных углов в макромолекулах полимера. При дальнейшем увеличении нагрузки происходит значительное удлинение полимера, которое после снятия нагрузки не исчезает. Однако, если полимер нагреть до $T_с$, то он восстановит свои размеры. При дальнейшем увеличении нагрузки полимер необратимо разрушается.

Полимеры в стеклообразном состоянии используются как твердые пластики.

Переход из высокоэластичного в вязкотекучее состояние характеризуется температурой текучести ($T_т$).

Перечисленные релаксационные состояния полимеров реализуются не всегда. Например, трехмерные сшитые полимеры течь не могут, так как для этого необходимо разорвать химические связи между цепями, что приводит к деструкции полимера.

# Часть IV. Прикладная химия

Глава 32

## КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Химия является одной из теоретических основ прикладной науки о связи состава, строения и свойств материалов, называемой *материаловедением*. Под материалами понимают вещества, идущие на изготовление чего-либо или используемые при эксплуатации других веществ. Часто материалы классифицируют по назначению. Материалы, предназначенные для изготовления деталей машин и аппаратов, приборов, технических конструкций, подвергающихся механическим нагрузкам, называются *конструкционными*. Среди конструкционных материалов выделяют прочные, износостойкие, упругие, легкие, коррозионно-стойкие, жаропрочные и др. Материалы делятся по магнитным, электрическим и другим свойствам.

Для изготовления оборудования в различных отраслях современной промышленности используются самые разнообразные материалы, как природные, так и созданные руками человека. Однако основа современной техники — машины и механизмы — изготовляются в основном из *металлических материалов* — металлов, сплавов металлов друг с другом и с некоторыми неметаллами, прежде всего с углеродом. Это связано с тем, что из всех видов материалов металлические материалы обладают наиболее ценными механическими свойствами. Кроме того, металлические материалы очень многочисленны и разнообразны по своим свойствам.

### 32.1. Сплавы железа

До XIX века из сплавов железа были известны в основном его сплавы с углеродом, получившие названия стали и чугуна. Однако в дальнейшем были созданы новые сплавы на основе железа, содержащие хром, никель и другие элементы. В настоящее время сплавы железа подразделяют на углеродистые стали, чугуны, легированные стали и стали с особыми свойствами.

В технике сплавы железа принято называть черными металлами, а их производство — черной металлургией.

**32.1.1.** ***Диаграмма состояния системы железо — углерод.*** В 1868 г. Д. К. Чернов впервые указал на существование определенных температур («критических точек»), зависящих от содержания углерода в стали и характеризующих превращения одной микроструктуры стали в другую. Этим было положено начало изучению диаграммы состояния Fe—C, а 1868 г. стал годом возникновения *металловедения* — науки о строении и свойствах металлов и сплавов. Позже Ф. Осмонд уточнил значения «критических точек» и описал характер микроструктурных изменений, наблюдаемых при переходе через эти точки. Он дал названия важнейшим структурам железоуглеродистых сплавов; эти названия употребляются до сих пор.

Твердое железо обладает способностью растворять в себе многие элементы. В частности, растворяется в железе и углерод. Его растворимость сильно зависит от кристаллической модификации железа и от температуры. Углерод растворяется в $\gamma$-железе гораздо лучше, чем в других полиморфных модификациях железа. Раствор углерода в $\gamma$-железе термодинамически устойчив в более широком интервале температур, чем чистое $\gamma$-железо. Твердый раствор углерода в $\alpha$-, $\beta$-, $\delta$-железе называется *ферритом*, твердый раствор углерода в $\gamma$-железе — *аустенитом*.

Феррит является твердым раствором внедрения углерода в объемноцентрированной кубической решетке железа. В связи с малыми расстояниями между атомами железа в кристаллической решетке атомы углерода вынуждены размещаться в дефектах решетки (вакансиях, дислокациях). Поэтому углерод растворяется мало, — его предельное содержание в феррите не превышает 0,1%(масс.).

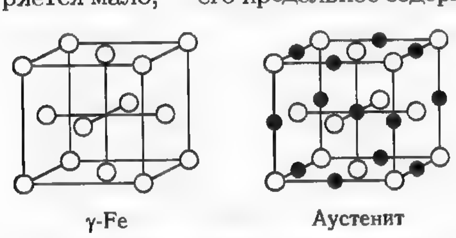



**Рис. 32.1. Кристаллические структуры $\gamma$-железа и аустенита.**

Аустенит представляет собой фазу внедрения атомов углерода между атомами железа в гранецентрированной кубической решетке $\gamma$-железа (рис. 32.1). Но в связи с большим значением параметра кристаллической решетки $\gamma$-железа, чем у его остальных модификаций, углерода содержится значительно больше (до 2,14% (масс.)). Атомы углерода располагаются в центре куба и посередине ребер элементарной ячейки.

Другой фазой, образуемой железом и углеродом, является *карбид железа*, или *цементит*, $Fe_3C$. Цементит имеет сложную кристаллическую структуру, содержит 6,67% (масс.) углерода и характеризуется высокой твердостью (близка к твердости алмаза) и хрупкостью. При температуре около 1260 °C цементит плавится[1]).

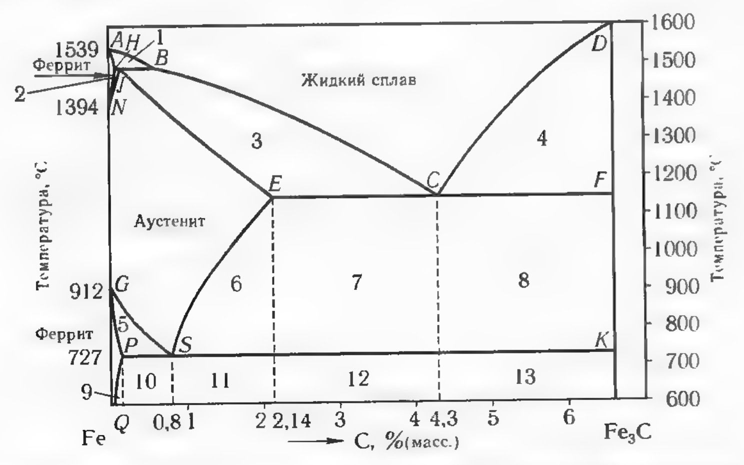



**Рис. 32.2. Диаграмма состояния системы железо—углерод**

1) Цементит термодинамически устойчив не при всех условиях, отвечающих диаграмме состояния системы Fe—C. При нагревании цементит распадается, поэтому температуру его плавления определить трудно, а в литературе встречаются ее разные значения. Значение 1260 °C найдено при нагреве цементита лазерным лучом.



Механические свойства феррита и аустенита зависят от содержания в них углерода. Однако при всех концентрациях углерода феррит и аустенит менее тверды и более пластичны, чем цементит.

Диаграмма состояния системы железо—углерод, дающая представление о строении железоуглеродных сплавов, имеет очень большое значение. С ее помощью можно объяснить зависимость свойств сталей и чугунов от содержания в них углерода и от термической обработки. Она служит основой при выборе железоуглеродных сплавов, обладающих теми или иными заданными свойствами. На рис. 32.2 приведена часть диаграммы состояния системы Fe—C, отвечающая содержанию углерода от 0 до 6,67%, или, что то же самое, от чистого железа до карбида $Fe_3C$. Это самая важная часть диаграммы, поскольку практическое применение имеют сплавы железа, содержащие не более 5% углерода.

Диаграмма состояния системы Fe—C сложнее, чем рассмотренные ранее основные типы диаграмм состояния металлических систем. Однако все ее точки, кривые и области подобны тем, которые были описаны в разд. 12.2. Особенности ее обусловлены уже упомянутыми обстоятельствами: существованием двух модификаций кристаллического железа, способностью этих модификаций образовывать твердые растворы с углеродом, способностью железа вступать в химическое соединение с углеродом, образуя цементит.

Левая ось диаграммы соответствует чистому железу, правая — карбиду $Fe_3C$ (цементиту). Точки $A$ и $D$ показывают температуру плавления железа и карбида, точки $G$ и $N$ — температуры превращений $\beta$-Fe $\rightleftarrows$ $\gamma$-Fe и $\gamma$-Fe $\rightleftarrows$ $\delta$-Fe друг в друга, соответственно.

Линия $ABCD$ — это кривая температур начала кристаллизации жидких сплавов, линия $AHJECF$ — кривая температур начала плавления твердых сплавов. Все линии, лежащие ниже последней кривой, отвечают равновесиям между твердыми фазами.

Область, лежащая выше линии $ABCD$, отвечает жидкому сплаву. Области, примыкающие к левой вертикали, соответствуют твердым растворам углерода в железе: линия $AHN$ ограничивает область твердого раствора углерода в $\delta$-железе при высоких температурах (область высокотемпературного феррита), линия $NJESG$ ограничивает область твердого раствора углерода в $\gamma$-железе (область аустенита), линия $GPQ$ — область твердого раствора углерода в $\alpha$- и $\beta$-железе при низких температурах (область низкотемпературного феррита). Перечисленным областям соответствуют гомогенные системы: структура как расплава, так и твердых растворов однородна в каждой из этих фаз.




**Рис. 32.3 Часть диаграммы состояния системы железо—углерод.**

Остальным областям диаграммы отвечают гетерогенные системы — смеси кристаллов двух фаз или кристаллов и расплава.

Рассмотрим важнейшие превращения, происходящие при медленном охлаждении расплавов различных концентраций. Это поможет нам разобраться в том, какие сплавы соответствуют областям гетерогенности диаграммы.

Пусть мы имеем расплав, содержащий 0,8% углерода. Его кристаллизация начнется в точке 1 (рис. 32.3). При охлаждении расплава до температуры, отвечающей этой точке, будут выпадать кристаллы аустенита; их состав отвечает точке 2. Расплав при этом обогащается углеродом, и его состав изменяется по линии $BC$. Состав кристаллов в процессе кристаллизации изменяется по кривой $JE$. Когда состав кристаллов достигнет точки

3, кристаллизация закончится. Как всегда при образовании твердого раствора, одновременно идет процесс диффузии в твердой фазе, в результате чего при медленном охлаждении состав всех кристаллов получается одинаковым.

Далее, образовавшийся аустенит охлаждается без превращений до точки $S$ (рис. 32.2). Эта точка (температура 727 °C) показывает минимальную температуру устойчивого существования аустенита. При 727 °C происходит его эвтектоидный распад [2]. Образующийся эвтектоид состоит из чередующихся мелких пластинок феррита и цементита. На изломе он при рассматривании под микроскопом напоминает перламутр. Поэтому эта структура — эвтектоидная смесь феррита и цементита — получила название *перлит*.

**Рис. 32.4. Часть диаграммы состояния системы железо—углерод.**

Если исходный расплав содержит не 0,8% углерода, а несколько меньше, например 0,7%, то образующийся при кристаллизации аустенит начнет распадаться не при 727 °C, а при более высокой температуре (точка 1 на рис. 32.4). Превращение начнется с выделения кристаллов феррита (точка 2 на рис. 32.4), содержание углерода в котором очень мало. Вследствие этого остающийся аустенит обогащается углеродом и при дальнейшем охлаждении его состав изменяется по кривой $GS$. По достижении точки $S$ начинается эвтектоидное превращение при постоянной температуре, по окончании которого сталь будет состоять из феррита и перлита. Из сказанного вытекает, что области 3 на диаграмме (см. рис. 32.2) соответствует смесь жидкого сплава с кристаллами аустенита, области 5 — смесь кристаллов феррита и аустенита и области 10 — смесь перлита с кристаллами феррита.

Если исходный расплав содержит более 0,8% углерода (но менее чем 2,14%), например 1,5%, то распад аустенита начнется с выделения цементита (точка 3 на рис. 32.4). Вследствие выделения $Fe_3C$ — фазы, богатой углеродом — остающийся аустенит обогащается железом, так что при дальнейшем охлаждении его состав изменяется по кривой $ES$. В точке $S$ начинается выделение перлита. В итоге получается сталь со структурой, состоящей из цементита и перлита. Таким образом, области 6 на диаграмме (рис. 32.2) отвечает смесь кристаллов цементита и аустенита, а области 11 — смесь перлита с кристаллами цементита.

Обратимся теперь к сплавам, содержащим более 2,14% углерода. Первичная кристаллизация в этом случае заканчивается эвтектическим превращением при 1147 °C, когда из расплава, содержащего 4,3% углерода (точка $C$ на рис. 32.2), выделяется эвтектический сплав аустенита и цементита. Если при этом исходить из расплава эвтектического состава (4,3% C), то кристаллизация начнется и закончится при одной и той же температуре 1147 °C.

В случае сплавов, содержащих меньше 4,3% углерода (но больше 2,14%), образованию эвтектики будет предшествовать выделение аустенита. При содержании углерода выше 4,3% кристаллизация начнется с выделения цементита, но по достижении точки $C$ на диаграмме также будет наблюдаться образование эвтектики. Таким образом, в результате кристаллизации жидких сплавов, содержащих более 2,14% углерода, первоначально получается структура, состоящая либо

[2] *Эвтектоидный распад*, приводящий к образованию *эвтектоида*, представляет собой процесс, аналогичный кристаллизации эвтектики. Различие состоит в тем, что эвтектика образуется из расплава, т. е. жидкого раствора, а эвтектоид — из твердого раствора.



только из эвтектики, либо из эвтектики с кристаллами аустенита или цементита.

В то же время, как мы видели раньше, при кристаллизации жидких сплавов, содержащих меньше 2,14% углерода, первоначально получается аустенит. Это различие в структуре при высоких температурах создает различие в технологических и механических свойствах сплавов. Эвтектика делает сплавы нековкими, но ее низкая температура плавления облегчает применение высокоуглеродистых сплавов как литейных материалов. *Железоуглеродные сплавы, содержащие меньше 2,14% углерода, называются сталями, а содержащие больше 2,14% углерода — чугунами.*

Эта граница (2,14% углерода) относится к железоуглеродным сплавам, не содержащим других элементов. В присутствии третьего элемента вид диаграммы состояния изменяется, в частности границы устойчивости аустенита в некоторых случаях смещаются в сторону низких температур.

Закончим рассмотрение превращений, совершающихся в чугунах, при их охлаждении ниже 1147 °C. При этой температуре растворимость углерода в $\gamma$-железе максимальна. Поэтому к моменту окончания первичной кристаллизации содержащийся в чугуне аустенит наиболее богат углеродом (2,14%). При охлаждении ниже этой температуры растворимость углерода в аустените падает (кривая $ES$ на рис. 32.2) и углерод выделяется из него, превращаясь обычно в цементит. По достижении температуры 727 °C весь остающийся аустенит, в том числе входящий в состав эвтектики, превращается в перлит. Из сказанного следует, что области 7 отвечает смесь эвтектики с кристаллами аустенита и цементита, образовавшегося при распаде аустенита, области 8 — смесь эвтектики с кристаллами цементита. Поскольку при температурах ниже 727 °C аустенит эвтектики превращается в перлит, то областям 12 и 13, подобно области 11, отвечает смесь перлита и цементита. Однако сплавы, принадлежащие к той и другой области, несколько различаются по структуре. Это различие обусловлено тем, что цементит сплавов области 13 образуется при первичной кристаллизации, в области 12 — при распаде аустенита. Таким образом, при температурах ниже 727 °C чугун состоит из цементита и перлита. Как мы увидим ниже, в некоторых случаях чугун может иметь и другую структуру.

Рассматривая превращения, происходящие при охлаждении расплавов различного состава, мы смогли выяснить, какие сплавы соответствуют различным областям диаграммы. Но мы рассмотрели не все области диаграммы. Пользуясь тем же методом, нетрудно показать, какие сплавы отвечают остальным ее областям: области 1 соответствует смесь жидкого расплава и кристаллов высокотемпературного феррита, области 2 — смесь кристаллов высокотемпературного феррита и аустенита, области 4 — смесь жидкого сплава и кристаллов цементита, области 9 — смесь кристаллов феррита и цементита.

**32.1.2. *Производство чугуна и стали.*** Железо имело промышленное применение уже до нашей эры. В древние времена его получали в размягченном пластичном состоянии в горнах, используя в качестве топлива древесный уголь. Шлак отделяли, выдавливая его из губчатого железа ударами молота.

По мере развития техники производства железа постепенно повышалась температура, при которой велся процесс. Металл и шлак стали плавить; стало возможным разделять их гораздо полнее. Но одновременно в металле повышалось содержание углерода и других примесей, — металл становился хрупким и нековким. Так получился чугун.

Позднее научились перерабатывать чугун; зародился двухступенчатый способ производства железа из руды. В принципе он сохраняется до настоящего

времени: современная схема получения стали состоит из доменного процесса, в ходе которого из руды получается чугун, и сталеплавильного передела, приводящего к уменьшению в металле количества углерода и других примесей.

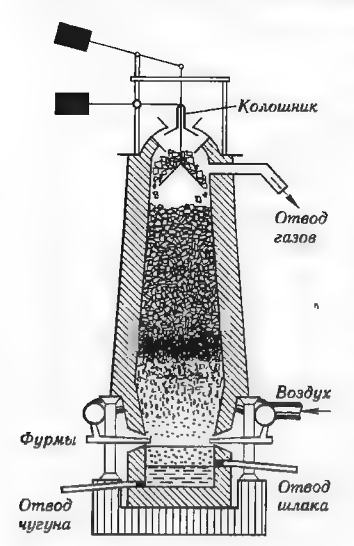



**Рис. 32.5. Схема доменной печи.**

Современный высокий уровень металлургического производства основан на трудах многих исследователей, в том числе основоположника в теории производства литой стали П. П. Аносова, а также А. Д. Байкова, М. А. Павлова, И. П. Бардина и др.

Выплавка чугуна производится в огромных доменных печах, выложенных из огнеупорных кирпичей и достигающих 30 м высоты при внутреннем диаметре около 12 м.

Разрез доменной печи схематически изображен на рис. 32.5. Верхняя ее половина носит название *шахты* и заканчивается наверху отверстием — *колошником*, которое закрывается подвижной воронкой — *колошниковым затвором*. Самая широкая часть печи называется *распаром*, а нижняя часть — *горном*. Через специальные отверстия в горне (*фурмы*) в печь вдувается горячий воздух или кислород.

Доменную печь загружают сначала коксом, а затем послойно агломератом и коксом. *Агломерат* — это определенным образом подготовленная руда, спеченная с флюсом (см. ниже). Горение и необходимая для выплавки чугуна температура поддерживаются вдуванием в горн подогретого воздуха или кислорода. Последний поступает в кольцевую трубу, расположенную вокруг нижней части печи, а из нее по изогнутым трубкам через фурмы в горн. В горне кокс сгорает, образуя $CO_2$, который, поднимаясь вверх и проходя сквозь слой накаленного кокса, взаимодействует с ним и образует CO. Образовавшийся оксид углерода и восстанавливает большую часть руды, переходя снова в $CO_2$.

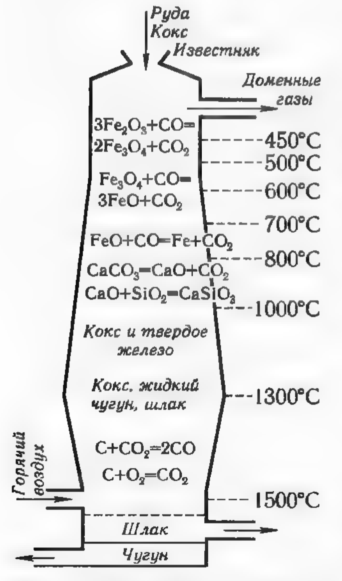



**Рис. 32.6. Схема химических реакций, протекающих в различных частях доменной печи.**

Процесс восстановления руды происходит главным образом в верхней части шахты. Его можно выразить суммарным уравнением:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2\,.$$

Отдельные стадии процесса показаны в виде уравнений реакций на рис. 32.6.

Пустую породу в руде образует главным образом диоксид кремния $SiO_2$. Это — тугоплавкое вещество. Для превращения тугоплавких примесей в более легкоплавкие соединения к руде добавляется *флюс*. Обычно в качестве флюса используют $CaCO_3$. При взаимодействии его с $SiO_2$ образуется $CaSiO_3$, легко отделяющийся в виде шлака.

При восстановлении руды железо получается в твердом состоянии. Постепенно оно опускается в более горячую часть печи — распар — и растворяет в себе углерод; образуется чугун. Последний плавится



и стекает в нижнюю часть горна, а жидкие шлаки собираются на поверхности чугуна, предохраняя его от окисления.

Чугун и шлаки выпускают по мере накопления через особые отверстия, забитые в остальное время глиной.

Выходящие из отверстия печи газы содержат до 25% CO. Их сжигают в особых аппаратах — *кауперах*, предназначенных для предварительного нагревания вдуваемого в печь воздуха.

Доменная печь работает непрерывно. По мере того как верхние слои руды и кокса опускаются, в печь добавляют новые их порции. Смесь руды и кокса доставляется подъемниками на верхнюю площадку печи и загружается в чугунную воронку, закрытую снизу колошниковым затвором. При опускании затвора смесь попадает в печь. Работа печи продолжается в течение нескольких лет, пока печь не требует капитального ремонта.

Процесс выплавки чугуна может быть ускорен путем применения в доменных печах кислорода. При вдувании в доменную печь обогащенного кислородом воздуха предварительный подогрев его становится излишним, благодаря чему отпадает необходимость в сложных и громоздких кауперах и весь металлургический процесс значительно упрощается. Вместе с тем резко повышается производительность печи и уменьшается расход топлива. Доменная печь, работающая на кислородном дутье, дает в 1,5 раза больше металла, а кокса требует на $^1/_4$ меньше, чем при воздушном дутье.

Современная доменная печь — мощный и высокопроизводительный агрегат. В нем перерабатываются огромные количества материалов. В печи объемом 2000 м$^3$ расходуется около 7000 т агломерата и 2000 т кокса в сутки. При этом получается 4000 т чугуна. Иначе говоря, в большой доменной печи ежеминутно выплавляется около 2,5 т чугуна.

Существует несколько способов переработки чугуна в сталь. Они основаны на окислении содержащегося в чугуне углерода и примесей и отделении образующихся оксидов в газовую фазу или в шлак.

*Мартеновский процесс*, разработанный П. Мартеном, ведут в пламенной отражательной печи. В нее загружают чугун, а также стальной лом, требующий переплавки, и некоторое количество руды. В печь вводятся предварительно нагретые воздух и топливо (в виде газа или распыленной жидкости). При сгорании топлива образуется факел с температурой 1800—1900 °C. Металл и руда плавятся, и в расплав вводят добавки, необходимые для получения стали заданного состава. Выгорание примесей происходит главным образом за счет кислорода воздуха.

Небольшое количество стали выплавляют в конверторах. Сущность конверторного или, по фамилии изобретателя, *бессемеровского* метода состоит в продувании струи воздуха через расплавленный чугун. При этом углерод и примеси сгорают и удаляются в виде газов или переходят в шлак. Конвертор представляет собой сосуд грушевидной формы, поворачивающийся на горизонтальной оси. Заливка чугуна и выливание готовой стали производятся в горизонтальном положении конвертора, а продувка воздухом — в вертикальном.

Конверторный метод имеет ряд недостатков по сравнению с мартеновским. Качество бессемеровской стали ниже, чем мартеновской. Это объясняется тем, что в ходе дутья в металле растворяется заметное количество азота, что обусловливает склонность бессемеровской стали к старению — утрате с течением времени пластичности и возрастанию хрупкости. Бессемеровская сталь значительно лучшего качества получается при использовании кислородного дутья.

Наиболее совершенный промышленный способ получения стали — *плавка в электрических печах*. Этим способом выплавляют в настоящее время большинство сортов специальных сталей. В электрической печи легко обеспечивается быстрый подъем и точное регулирование температуры; в ней можно создавать окислительную, восстановительную или нейтральную атмосферу. Это позволяет получать сталь с наименьшим количеством вредных примесей; в то же время заданный состав стали обеспечивается с высокой точностью.

При всех процессах выплавки жидкая сталь содержит небольшое количество растворенного кислорода (до 0,1%). При кристаллизации стали кислород взаимодействует с растворенным углеродом, образуя оксид углерода (II). Этот газ (а также некоторые другие растворенные в жидкой стали газы), выделяется из стали в виде пузырей. Кроме того, по границам зерен стали выделяются оксиды железа и металлов примесей. Все это приводит к ухудшению механических свойств стали.

На качество стали сильно влияют содержащиеся в ней газы (кислород, водород, азот) и вредные примеси (сера, фосфор). Кислород, азот и водород снижают пластичность и способствуют хрупкому разрушению стали. Сера вызывает хрупкость стали при горячей обработке давлением (*красноломкость*). В стали сера находится в виде сульфидов FeS. Крайне нежелательная примесь — фосфор, который вызывает *хладноломкость*: хрупкость стали при пониженных температурах. Стали обыкновенного качества содержат до 0,055% S и 0,045% P, высококачественные стали содержат серы не более 0,015%, а фосфора — не более 0,025% масс.

Для удаления из сталей кислорода их еще в процессе получения, в жидком состоянии, подвергают раскислению. *Раскисление* — процесс удаления из жидкого металла кислорода добавлением марганца, кремния, алюминия, титана. Эти элементы активно связывают кислород, содержащийся в стали, в виде оксидов и переходят в шлак. Если кислород из стали не удалять, то при деформации при высоких температурах сталь подвергается хрупкому разрушению. Марганец также связывает серу в виде MnS и способствует, таким образом, устранению красноломкости стали:

$$\mathrm{Mn + FeS = MnS + Fe}\,.$$

Хорошо раскисленная сталь застывает спокойно — без газовыделения — и называется *спокойной*. При застывании нераскисленной или неполностью раскисленной стали из нее выделяются газы, и металл как бы кипит; такая сталь называется *кипящей*. Спокойная сталь лучше кипящей. Однако кипящие стали дешевле и также находят применение.

Выплавленную сталь выпускают в разливочный ковш и разливают в металлические формы — *изложницы* — или направляют на непрерывную разливку. После затвердевания сталь получается в виде слитков.

При кристаллизации сталь уменьшается в объеме. Поэтому в верхней части слитка, затвердевающей в последнюю очередь, образуется пустота, называемая усадочной раковиной. Область слитка, расположенная ниже усадочной раковины, обладает рыхлой структурой. В слитках кипящей стали усадочная раковина не образуется, но зато они пронизаны большим количеством пузырей. Слиткам присущи и другие дефекты, в частности неоднородность химического состава. Она обусловлена тем, что кристаллы, образующиеся в первую очередь, содержат минимальное количество примесей, а последние порции кристаллизующейся стали максимально обогащены ими; диффузия же атомов примесей, которая могла бы выравнять их концентрации, происходить не успевает, потому что слиток охлаждается быстро.



Для устранения дефектов слитков бóльшая часть всей выплавляемой стали (около 90%) обрабатывается давлением. При этом структура стали делается значительно более однородной, в результате чего ее механические свойства улучшаются.

Процессы обработки давлением разнообразны. К ним принадлежат прокатка, волочение, прессование и другие. Важнейший вид обработки давлением это *прокатка*. Слитки, поступающие в прокатный цех металлургического завода, нагреваются до 1000—1300 °C. При этом сталь переходит в состояние аустенита и ее пластичность сильно возрастает. Нагретые слитки поступают на прокатный стан. Он представляет собой комплекс машин, главное назначение которых состоит в деформации металла с помощью вращающихся валков. Захватываемый валками слиток подвергается обжатию. При этом толщина заготовки уменьшается, а длина увеличивается; операция повторяется многократно. Различные прокатные станы дают возможность получать разнообразную продукцию: листы, трубы, рельсы, балки, изделия более сложной формы, например железнодорожные колеса. Часть стали прокатывается не до получения готовой продукции, а лишь до полупродукта (листы, прутки и др.). Такой полупродукт в дальнейшем проходит обработку другими методами. Горячекатанная сталь — наиболее употребительный материал для производства машин, станков, строительных металлоконструкций, предметов широкого потребления.

**32.1.3.** ***Термическая обработка стали.*** *Термической* (тепловой) обработкой стали называется изменение ее структуры, а следовательно, и свойств, достигаемое нагреванием до определенной температуры, выдерживанием при этой температуре и охлаждением с заданной скоростью. Термическая обработка стали — важнейшая операция в технологии стали; она может очень сильно изменить свойства стали. Ей подвергают как готовые изделия, главным образом инструменты и детали машин, так и полуфабрикаты, например, отливки, прокат.

Применяются различные виды термической обработки, придающие стали различные свойства. Важнейшими являются закалка и отпуск.

*Закалка* осуществляется нагреванием стали до температуры, несколько превышающей температуру превращения перлита в аустенит, выдержкой при этой же температуре и быстрым охлаждением. Закалка придает стали твердость, прочность, но в то же время делает ее хрупкой. Поэтому закаленную сталь обычно подвергают еще одной операции — *отпуску*. Он состоит в нагревании стали до температуры, при которой еще не достигается превращение в аустенит, выдержке при этой температуре и сравнительно медленном охлаждении. Отпуск - конечная операция термической обработки. В результате закалки и отпуска, проводимых по заданному режиму, сталь получает требуемые механические свойства.

Что представляют собой те процессы, которые протекают в стали при закалке и отпуске? Для ответа на этот вопрос вспомним диаграмму состояния системы Fe—C. На рис. 32.7 приведена часть этой диаграммы, отвечающая содержанию углерода до 2,14% и температуре до 1147 °C. При нагревании стали эвтектоидного состава (0,8% углерода) перлит при 727 °C превращается в аустенит. При нагревании стали, содержащей меньшие количества углерода, например 0,4% (структура такой стали состоит из перлита и феррита), при 727 °C перлит превращается в аустенит с 0,8% углерода (точка 1 на рис. 32.7), а при дальнейшем нагревании феррит постепенно растворяется в аустените; содержание углерода в аустените при этом уменьшается в соответствии с линией SG. По достижении точки 2 феррит исчезает, а концентрация углерода в аустените становится равной его общему содержанию в стали.

Аналогично протекают превращения в случае стали, содержащей бо́льшие количества углерода, например, 1,4%. Такая сталь состоит из перлита и цементита. При 727 °C перлит превращается в аустенит, содержащий 0.8% углерода (точка 3), а при дальнейшем нагревании цементит растворяется в аустените. По достижении точки 4 цементит исчезает, а содержание углерода в аустените становится равным 1,4%.

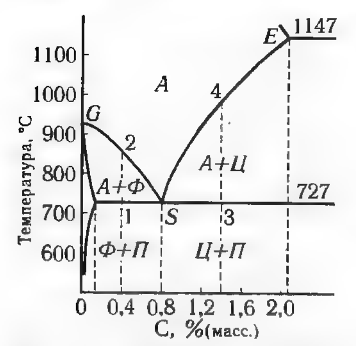



**Рис. 32.7. Часть диаграммы состояния железо—углерод.**
*А* — аустенит; *Ф* — феррит; *Ц* — цементит; *П* — перлит.

Таким образом, первый этап закалки — нагревание сопровождается переходом стали в состояние аустенита. Диффузия атомов даже при высоких температурах происходит в твердом теле далеко не мгновенно. Для полноты превращения сталь выдерживают некоторое время при температуре, немного превышающей соответствующую точку на линии $GS$ или $SE$.

Процессы, протекающие при медленном охлаждении аустенита, обратны только что рассмотренным. Но при быстром его охлаждении эти процессы, связанные с диффузией атомов углерода и железа, не успевают происходить. В результате сталь оказывается в неравновесном состоянии.

При охлаждении аустенит делается термодинамически неустойчивой фазой: при температурах ниже 727 °C термодинамически устойчив перлит или перлит с избытком феррита или цементита. Чем больше переохлаждение, тем больше разность энергий Гиббса аустенита и перлита, стимулирующая превращение. Но, в то же время, чем больше переохлаждение (т. е. чем ниже температура), тем медленнее протекает диффузия атомов. В результате одновременного действия этих противоположных тенденций скорость превращения аустенита в перлит оказывается максимальной при небольших переохлаждениях, т. е. при медленном понижении температуры. При больших же переохлаждениях, при быстром снижении температуры, скорость диффузионных процессов приближается к нулю и превращение становится невозможным. Однако кристаллическая решетка железа перестраивается при любой скорости охлаждения, так что в результате понижения температуры $\gamma$-железо превращается в $\beta$- и $\alpha$-железо. Таким образом, в основе закалки стали лежит превращение аустенита в пересыщенный твердый раствор углерода в $\alpha$-железе. Эта фаза носит название *мартенсита*, будучи термодинамически неустойчивой, она не находит отражения на диаграмме состояния.

Если в равновесном состоянии растворимость углерода в $\alpha$-железе при 20 °C не превышает 0,0025%, то в мартенсите его содержится столько же, сколько в исходном аустените. Мартенситное превращение не сопровождается диффузионным перераспределением углерода, т. е. перемещение атомов углерода и железа не превышают в ходе этого превращения межатомных расстояний. Происходит лишь перестройка кубической гранецентрированной решетки $\gamma$-железа в кубическую объемноцентрированную ($\alpha$-железо). Однако сохранение в новой решетке атомов углерода приводит к ее искажению, а точнее говоря, к превращению в тетрагональную с отношением осей, незначительно отличающимся от единицы. При содержании углерода в стали выше 0,5% часть аустенита не испытывает превращения и сохраняется в закаленной стали.

Мартенсит обладает высокой твердостью, возрастающей с увеличением содержания углерода. Его твердость обусловлена очень тонкой неоднородностью



строения, препятствующей передвижению дислокаций. Но в то же время, в связи с большими внутренними напряжениями, возникающими при его образовании, мартенсит хрупок. Поэтому закаленная сталь тверда, но хрупка.

При отпуске мартенсит и остаточный аустенит частично распадаются. При этом степень превращения мартенсита и структура образующихся продуктов зависят от температуры нагрева при отпуске.

При *низкотемпературном отпуске* изделия нагревают до 150—250 °C. При этом углерод лишь частично выделяется из мартенсита, образуя включения пластинок карбида железа (цементита). Низкотемпературный отпуск снижает внутренние напряжения в стали, повышает ее прочность, а ее твердость и износостойкость сохраняются. Этому виду отпуска подвергают режущие и измерительные инструменты.

*Среднетемпературный отпуск* проводится при 350—500 °C. При этих температурах диффузия атомов углерода и железа протекает достаточно быстро; углерод полностью выделяется из мартенсита и сталь приобретает структуру феррита и тонкопластинчатых частиц цементита. Она становится упругой, в связи с чем среднетемпературному отпуску подвергают пружины и рессоры.

Отпуск, проводимый при 500—680 °C, называется *высокотемпературным*, или *высоким*. При этих температурах происходит рост кристаллитов карбида железа — тонкие пластинки его укрупняются и приобретают округлую форму. Высокий отпуск повышает вязкость стали; прочность и твердость ее немного снижаются, но остаются все же значительными. При высоком отпуске создается наилучшее соотношение механических свойств стали. Поэтому закалка с высоким отпуском называется *улучшением стали*. Улучшение — основной вид термической обработки конструкционных сталей (см. разд. 32.1.4).

В некоторых случаях поверхность изделия или детали должна обладать механическими свойствами, отличными от свойств в ее массе. Например, автомобильная ось должна иметь твердую поверхность, хорошо сопротивляющуюся истиранию, и в то же время не быть хрупкой, т. е. обладать известной упругостью во избежание поломок при толчках. В таких случаях применяется *химико-термическая* обработка стали. При химико-термической обработке поверхность изделия насыщается углеродом, азотом или некоторыми другими элементами, что достигается диффузией элемента из внешней среды при повышенных температурах (см. разд. 32.3).

**32.1.4. *Стали.*** Как уже говорилось, сплавы железа с углеродом делятся на стали и чугуны. Стали, в свою очередь, подразделяются на группы по своему химическому составу и по назначению, а чугуны — по тому, в каком состоянии находится в них углерод.

По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные.

*Углеродистые стали* — это сплавы железа с углеродом, причем содержание последнего не превышает 2,14%. Однако в углеродистой стали промышленного производства всегда имеются примеси многих элементов. Присутствие одних примесей обусловлено особенностями производства стали: например, при раскислении в сталь вводят небольшие количества марганца или кремния, которые частично переходят в шлак в виде оксидов, а частично остаются в стали. Присутствие других примесей обусловлено тем, что они содержатся в исходной руде и в малых количествах переходят в чугун, а затем и в сталь. Полностью избавиться от них трудно. Вследствие этого, например, углеродистые стали обычно содержат 0,05—0,1% фосфора и серы.

Механические свойства медленно охлажденной углеродистой стали сильно зависят от содержания в ней углерода. Медленно охлажденная сталь состоит из

феррита и цементита, причем количество цементита пропорционально содержанию углерода. Твердость цементита намного выше твердости феррита. Поэтому при увеличении содержания углерода в стали ее твердость повышается. Кроме того, частицы цементита затрудняют движение дислокаций в основной фазе — в феррите. По этой причине увеличение количества углерода снижает пластичность стали.

Углеродистая сталь имеет очень широкое применение. В зависимости от назначения применяется сталь с малым или с более высоким содержанием углерода, без термической обработки (в «сыром» виде — после проката) или с закалкой и отпуском.

*Легированные стали.* Элементы, специально вводимые в сталь в определенных концентрациях для изменения ее свойств, называются *легирующими элементами*, а сталь, содержащая такие элементы, называется *легированной сталью.* К важнейшим легирующим элементам относятся хром, никель, марганец, кремний, ванадий, молибден.

Различные легирующие элементы по-разному изменяют структуру и свойства стали. Так, некоторые элементы образуют твердые растворы в $\gamma$-железе, устойчивые в широкой области температур. Например, твердые растворы марганца или никеля в $\gamma$-железе при значительном содержании этих элементов стабильны от комнатной температуры до температуры плавления. Сплавы железа с подобными металлами называются поэтому аустенитными сталями или аустенитными сплавами.

Феррит — твердый раствор внедрения углерода в кристаллическую решетку полиморфной модификации $\alpha$-железа, в конструкционных (см. ниже) сталях составляет не менее 90% по объему. Он во многом определяет свойства стали. Легирующие элементы, растворяются в феррите и упрочняют его. Особенно сильно повышают твердость феррита Si, Mn и Ni, склонные к образованию иных кристаллических решеток, чем объемно-центрированная кубическая решетка $\alpha$-Fe. Слабее влияют Mo, W, Cr, изоморфные $\alpha$-Fe. Наиболее ценным и дефицитным легирующим элементом является никель. Вводя никель в стали в количестве от 1 до 5 % добиваются уменьшения порога перехода в хрупкое состояние стали на 60—80 °С и более.

Влияние легирующих элементов на свойства стали обусловлено также тем, что некоторые из них образуют с углеродом карбиды, которые могут быть простыми, например $Mn_3C$, $Cr_7C_3$, а также сложными (двойными), например $(FeCr)_3C$. Присутствие карбидов, особенно в виде дисперсных включений в структуре стали, в ряде случаев оказывает сильное влияние на ее механические и физико-химические свойства.

По своему назначению стали делятся на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами. Конструкционные стали применяются для изготовления деталей машин, конструкций и сооружений. В качестве конструкционных могут использоваться как углеродистые, так и легированные стали. *Конструкционные стали* обладают высокой прочностью и пластичностью. В то же время они должны хорошо поддаваться обработке давлением, резанием, хорошо свариваться. Основные легирующие элементы конструкционных сталей — это хром (около 1%), никель (1—4%) и марганец (1—1,5%).

Марганцовистая сталь, содержащая до 15% Mn, обладает высокими твердостью и прочностью. Из нее изготовляют рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц, железнодорожные рельсы.

*Инструментальные стали* — это углеродистые и легированные стали, обладающие высокой твердостью, прочностью и износостойкостью. Их применяют



для изготовления режущих и измерительных инструментов, штампов. Необходимую твердость обеспечивает содержащийся в этих сталях углерод (в количестве от 0,8 до 1,3 %). Основной легирующий элемент инструментальных сталей — хром; иногда в них вводят также вольфрам и ванадий. Особую группу инструментальных сталей составляет быстрорежущая сталь, сохраняющая режущие свойства при больших скоростях резания, когда температура рабочей части резца повышается до 600—700 °С. Основные легирующие элементы этой стали — хром и вольфрам.

*Стали с особыми свойствами.* К этой группе относятся нержавеющие, жаростойкие, жаропрочные, магнитные и некоторые другие стали. Нержавеющие стали устойчивы против коррозии в атмосфере, влаге и в растворах кислот, жаростойкие — в коррозионно-активных средах при высоких температурах. Жаропрочные стали сохраняют высокие механические свойства при нагревании до значительных температур, что важно при изготовлении лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей и ракетных установок. Важнейшие легирующие элементы жаропрочных сталей — это хром (15—20%), никель (8—15%), вольфрам. Жаропрочные стали принадлежат к аустенитным сплавам.

Магнитные стали используют для изготовления постоянных магнитов и сердечников магнитных устройств, работающих в переменных полях. Для постоянных магнитов применяют высокоуглеродистые стали, легированные хромом или вольфрамом. Они хорошо намагничиваются и длительное время сохраняют остаточную индукцию. Сердечники магнитных устройств изготовляют из низкоуглеродистых (менее 0,005% С) сплавов железа с кремнием. Эти стали легко перемагничиваются и характеризуются малым значением электрических потерь.

Для обозначения марок легированных сталей используется буквенно-цифровая система. Каждый легирующий элемент обозначается буквой: Н — никель, Х — хром, Г — марганец и др. Первые цифры в обозначении показывают содержание углерода в стали (в сотых долях процента). Цифра, идущая после буквы, указывает содержание данного элемента (при его содержании около 1% или менее цифра не ставится). Например, сталь состава 0,10—0,15% углерода и 1,3—1,7% марганца обозначается 12Г2. Марка Х18Н9 обозначает сталь, содержащую 18% хрома и 9% никеля. Кроме этой системы иногда применяют и нестандартные обозначения.

**32.1.5. *Чугуны.*** К чугунам относят сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14% С. Различают чугуны: белые, серые, высокопрочные и ковкие.

Чугун отличается от стали своими свойствами. Он в очень малой степени способен к пластической деформации (в обычных условиях не поддается ковке), но обладает хорошими литейными свойствами. Чугун дешевле стали.

Как уже говорилось, при кристаллизации жидкого чугуна, а также при распаде аустенита содержащийся в этих фазах углерод обычно выделяется в виде цементита. Однако в рассматриваемых условиях цементит термодинамически неустойчив. Его образование обусловлено только тем, что зародыши его кристаллизации образуются гораздо легче и требуют меньших диффузионных изменений, чем зародыши графита. Поэтому в условиях очень медленного охлаждения жидкого чугуна углерод может кристаллизоваться не в виде цементита, а в виде графита. Образование графита сильно облегчается также в присутствии мелких частиц примесей (особенно примесей графита) в расплавленном чугуне.

Таким образом, в зависимости от условий кристаллизации, чугун может содержать углерод в виде цементита, графита или в виде их смеси. Форма образующегося графита также может быть различной.

*Белый чугун* содержит весь углерод в виде цементита. Из-за большого содержания углерода (6,69% (масс.)) белые чугуны характеризуются высокой твердостью, хрупкостью. Поэтому в качестве конструкционного материала белые чугуны применяются в виде белого упрочняющего слоя на поверхности серого чугуна для изготовления прокатных валков, лемехов плугов, тормозных колодок и др. Белый чугун имеет ограниченное применение. В основном он выплавляется для передела на сталь.

В *сером чугуне* углерод содержится главным образом в виде пластинок графита. Эти малопрочные пластинчатые включения углерода пронизывают металлическую основу материала и служат центрами разрушения серого чугуна при растяжении. Это влияние графита гораздо меньше сказывается при сжатии чугуна. Поэтому прочность чугуна при сжатии примерно в четыре раза больше прочности при растяжении. Поэтому серый чугун применяют при изготовлении деталей, работающих на сжатие, или для ненагруженных деталей (станины станков, корпуса редукторов и насосов, поршневые кольца двигателей и др.). Серый чугун характеризуется высокими литейными свойствами: низкая температура кристаллизации, текучесть в жидком состоянии, малая усадка. Он служит основным материалом для литья. Кроме углерода, серый чугун всегда содержит другие элементы. Важнейшие из них — это кремний и марганец. В большинстве марок серого чугуна содержание углерода лежит в пределах 2,4—3,8%, кремния 1—4% и марганца до 1,4% (масс.).

*Высокопрочный чугун* содержит графит в шаровидной (глобулярной) форме в пределах 3,0—3,6%. Для этого в чугун вводят магний (до 0,08%). Шаровидный углерод меньше снижает прочность чугуна, чем пластинчатый. Такие чугуны дешевле сталей и их часто применяют для замены стальных деталей и конструкций. Из высокопрочного чугуна изготовляют коленчатые валы, крышки цилиндров, детали прокатных станов, прокатные валки, насосы, вентили.

*Ковкий чугун* получают длительным нагреванием отливок из белого чугуна. В ковких чугунах графит содержится в количестве 2,4—2,9% в хлопьевидной форме. Ковкий чугун по сравнению с серым обладает более высокой прочностью и пластичностью. Он применяется для изготовления деталей, работающих в условиях износа с ударными и знакопеременными нагрузками: сельскохозяйственное, транспортное (например, картеры, задний мост автомобиля), текстильное оборудование и др.

## 32.2. Медные и другие сплавы

*Латуни* содержат до 45% цинка. Различают простые и специальные латуни. В состав последних, кроме меди и цинка, входят другие элементы, например железо, алюминий, олово, кремний. Латуни находят разнообразное применение. Из них изготовляют трубы для конденсаторов и радиаторов, детали механизмов, в частности часовых. Некоторые специальные латуни обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде и применяются в судостроении. Латунь с высоким содержанием меди — *томпак* — благодаря своему внешнему сходству с золотом используется для ювелирных и декоративных изделий.

Медноникелевые сплавы подразделяются на конструкционные и электротехнические. К *конструкционным* относятся мельхиоры и нейзильберы. *Мельхиоры* содержат 20—30% никеля и небольшие количества железа и марганца, а *нейзильберы* содержат 5—35% никеля и 13—45% цинка. Благодаря стойкости против коррозии в воде, в том числе в морской, конструкционные медноникелевые сплавы получили широкое распространение в судостроении и в энергетической промышленности. Из них изготовляют радиаторы, трубопроводы, дистилляционные установки для получения питьевой воды из морской.



*Бронзы* подразделяются по основному входящему в их состав компоненту (кроме меди) на оловянные, алюминиевые, кремнистые и др. Из них оловянные представляют собой самые древние сплавы. На протяжении столетий они занимали ведущее место во многих отраслях производства. Сейчас применение их в машиностроении сокращается. Более широко применяются алюминиевые бронзы (5—10% Al и добавки Fe, Mn, Ni). Бериллиевые бронзы очень прочны и применяются для изготовления пружин и других ответственных деталей.

Ряд легкоплавких сплавов, например, применяющиеся в автоматических огнетушителях, также содержат кадмий.

Все медные сплавы обладают высокой стойкостью против атмосферной коррозии.

*Сплавы на основе никеля* можно разделить на жаропрочные, магнитные и сплавы с особыми свойствами. Жаропрочные сплавы никеля используются в современных турбинах и реактивных двигателях, где температура достигает 850—900 °C; таких температур сплавы на основе железа не выдерживают. К важнейшим жаропрочным сплавам никеля относятся *нимоник, инконель, хастеллой.* В состав этих сплавов входит свыше 60% никеля, 15—20% хрома и другие металлы. Производятся также металлокерамические жаропрочные сплавы, содержащие никель в качестве связующего металла. Эти сплавы выдерживают нагревание до 1100 °C. К сплавам никеля с особыми свойствами принадлежат монель-металл, никелин, константан, инвар, платинит. *Монель-металл* (сплав никеля с 30% меди) широко используется в химическом аппаратостроении, так, как по механическим свойствам он превосходит никель, а по коррозионной стойкости почти не уступает ему.

## 32.3. Износостойкие материалы

Одним из необходимых условий создания износостойкого материала является обеспечение высокой твердости его поверхности. Такими свойствами обладают многие карбиды металлов. Карбиды металлов входят в составы сплавов карбидообразующих элементов (Cr, W, Ti) с углеродом (до 4% C). Их применяют для изготовления литых и наплавочных материалов.

Упрочнения поверхности стали можно добиться специальными методами: ее термической обработкой — поверхностной закалкой с нагревом токами высокой частоты и химико-термической обработкой: цементацией и азотированием. *Цементация* и *азотирование* — процессы диффузионного насыщения поверхностного слоя детали углеродом и азотом, соответственно. Данной обработке подвергают такие детали машин и аппаратов, которые должны иметь износостойкую рабочую поверхность и вязкую сердцевину: зубчатые колеса, коленвалы, кулачки, червяки и др.

Цементацию осуществляют в специальных аппаратах — карбюризаторах. Источником углерода является древесный уголь, который при неполном сгорании и в результате ряда химических реакций образует активный углерод, твердые растворы углерода в железе и цементит $Fe_3C$. Для повышения скорости цементации в карбюризатор добавляют карбонат бария, а для предотвращения спекания — карбонат кальция. В системе: древесный уголь + $BaCO_3 + CaCO_3 + O_2 +$ + стальная деталь поддерживается температура 920 °C, что создает условия для протекания следующих процессов:

$$2C + O_2 = 2CO\,; \quad BaCO_3 + C = BaO + 2CO\,; \quad 2CO = CO_2 + C\,;$$

$$C + Fe \longrightarrow Fe_3C + \text{твердый раствор C в Fe}\,.$$

Азотирование больше, чем цементация, упрочняет поверхность детали. Поставщиком азота при этом является аммиак или молекулярный азот. Азотированию стали способствует наличие в ней более активных нитридообразующих элементов, чем железо: Cr, Mo, Al, V, Ti. В процессе азотирования образуются нитриды: $Fe_4N$, $Fe_2N$, CrN, TiN и др. Их присутствие способствует достижению большей твердости азотированных сталей. Азотирование осуществляют либо в печах с температурой 500—600 °C, либо в плазме тлеющего разряда. В первом случае омывающий поверхность детали аммиак разлагается на азот и водород, образовавшийся азот взаимодействует с железом, карбидами железа, другими металлами поверхности детали с образованием нитридов металлов. Ионное (плазменное) азотирование осуществляется бомбардировкой детали ионами азота плазмы. Исходной средой является аммиак или молекулярный азот. Среднее время азотирования при этом сокращается в 2—3 раза по сравнению с термическим методом (в первом случае азотирование ведется около одного часа). Износостойкость стали после ионного азотирования повышается в 2—5 раз.

Другая группа износостойких материалов работает благодаря снижению коэффициента трения между трущимися материалами пары трения. К ним относятся специальные сплавы на оловянной или свинцовой основе — *баббиты* (средний коэффициент трения которых без смазочного материала около 0,09), оловянистые и оловянисто-цинково-свинцовистые бронзы (∼ 0,15), латуни (∼ 0,20), алюминиевые сплавы (∼ 0,13), серые чугуны (∼ 0,18), полимеры и пластики (капрон ∼ 0,18, текстолит ∼ 0,20), комбинированные материалы (железо—графит ∼ 0,10, бронза—графит ∼ 0,07, металлофторопласт ∼ 0,07).

Для повышения трения в тормозных механизмах необходимы и материалы с высоким коэффициентом трения, успешно работающие при высоких давлениях, скоростях скольжения, температуре. Для этих целей используют многокомпонентные неметаллические и металлические спеченые материалы, состоящие из связующего и наполнителя. К ним относятся: асбофрикционные материалы, содержащие асбест, Cu, Al, Pb, латунь, графит, соли и оксиды различных металлов в смоле полимеробразующего вещества. Например, *ретинакс*, изготовленный на основе асбеста, сульфата бария, рубленной латуни в фенолформальдегидной смоле, обеспечивает коэффициент трения до 0,40.

## 32.4. Легкие конструкционные материалы

Современная техника характеризуется высокой энергонапряженностью. В этой связи необходимо снижать массы машин, аппаратов, приходящиеся на единицу используемой мощности. Поэтому особый интерес проявляется к материалам с высокой удельной прочностью. *Удельная прочность* — отношение прочности материала к его плотности. Прочность материала измеряется величиной временного сопротивления на разрыв. Если к закрепленному с одного конца образцу с некоторой площадью поперечного сечения приложить растягивающую его силу, то в зависимости от напряжения (измеряемого отношением силы к площади сечения) образец будет растягиваться в той или иной мере. Проходя с увеличением напряжения через ряд стадий своего поведения под нагрузкой, материал образца в конечном итоге разрушается. Наибольшее напряжение, соответствующее максимальной силе, когда материал образца еще не разрушается, называется *пределом прочности*.

Современные материалы, применяемые в автомобилях, судах, авиации, космической технике, должны обладать большой удельной прочностью и, вместе с тем, достаточной пластичностью. Однако большинство пластичных материалов



не обладает достаточной термической прочностью, а высокопрочные материалы — недостаточно пластичны.

Из легких металлов в качестве конструкционных материалов применяются только Be, Mg, Al и Ti и сплавы на их основе. Данные металлы в компактном состоянии являются химически стойкими веществами, благодаря наличию плотных защитных оксидных пленок. Для модификации сплавов этих металлов применяются Li, Na, Ca, Ba, Sc, Y.

Сплавы на основе бериллия и магния обладают наряду с малой плотностью ценными упруго-прочностными свойствами. Бериллий как металл обладает прочностью легированной стали, а его удельная прочность одна из наивысших среди металлов. Бериллий является одним из лучших материалов для изготовления жестких и легких конструкций. Самолет, изготовленный на 80% из бериллия, будет в 2 раза легче, чем из алюминия. Главные недостатки бериллия — его хрупкость, высокая стоимость и токсичность.

Прибавка к магнию небольших количеств других металлов резко изменяет его механические свойства, сообщая сплаву значительную твердость, прочность и сопротивляемость коррозии. Особенно ценными свойствами обладают сплавы, называемые *электронами*. Они относятся к трем системам: Mg—Al—Zn, Mg—Mn и Mg—Zn—Zr. Наиболее широкое применение имеют сплавы системы Mg—Al—Zn, содержащие от 3 до 10% Al и от 0,2 до 3% Zn. Достоинством магниевых сплавов является их малая плотность (около 1,8 г/см$^3$). Они используются прежде всего в ракетной технике и в авиастроении, а также в авто-, мото-, приборостроении. Недостаток сплавов магния — их низкая стойкость против коррозии во влажной атмосфере и в воде, особенно морской.

В отличие от самого алюминия его сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, приближающейся к высокопрочным сталям. Основные другие достоинства всех сплавов алюминия — это их малая плотность (2,5—2,8 г/см$^3$), удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии, сравнительная дешевизна и простота получения и обработки. Эти сплавы пластичнее сплавов магния и многих пластмасс, стабильны по свойствам. Основными легирующими элементами являются Cu, Mg, Si, Mn, Zn, которые вводят в алюминий главным образом для повышения его прочности. Типичными представителями сплавов алюминия являются *дуралюмины*, относящиеся к сплавам системы Al—Cu—Mg. Высокопрочные сплавы алюминия относятся к системам Al—Zn—Mg—Cu, содержащим добавки Mn, Cr, Zr. Из других сплавов широко известны *силумины*, в которых основной добавкой служит кремний, *магналий* (сплав алюминия с 9,5—11,5% магния). Алюминиевые сплавы применяются в ракетной технике, в авиа-, авто-, судо- и приборостроении, изготовлении строительных конструкций, заклепок, посуды и во многих других отраслях промышленности.

Широкое распространение получили также титановые сплавы, которые прочнее самого титана.

Глава 33

# ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

По электрическим свойствам материалы делятся на диэлектрики, полупроводники, проводники и сверхпроводники. Они отличаются друг от друга по величине удельного электрического сопротивления, характеру изменения его в зависимости от температуры и по механизму проводимости.

## 33.1. Диэлектрики

В отличие от металлов кристаллы простых веществ, образованных неметаллами, обычно не обладают заметной электронной проводимостью; они представляют собой изоляторы (диэлектрики). Хотя в этом случае тоже возможно образование непрерывных энергетических зон, но здесь зона проводимости отделена от валентной зоны запрещенной зоной, т. е. значительным энергетическим промежутком $\Delta E > 2$ эВ (рис. 33.1, изолятор). Энергия теплового движения или слабого электрического поля оказывается недостаточной для преодоления этого промежутка, и электроны не переходят из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, в изоляторах электроны не могут свободно перемещаться по кристаллу и служить переносчиками электрического тока.

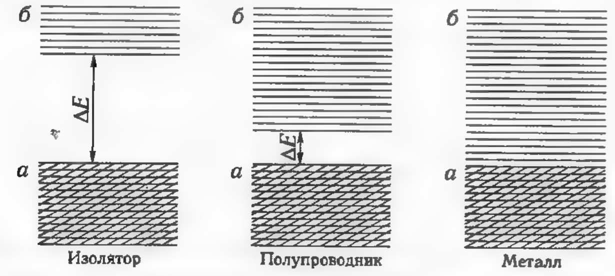



**Рис. 33.1. Схема расположения энергетических зон в изоляторе, полупроводнике и металлическом проводнике**: *а* — валентная зона, *б* — зона проводимости.

Диэлектрики имеют удельное электрическое сопротивление в пределах от $10^8$ до $10^{16}$ Ом·м. Вид химической связи в них, в основном, ионный или ковалентный. Свободные носители заряда отсутствуют. Между валентной зоной и зоной проводимости находится широкая запрещенная зона. Наиболее распространенными диэлектриками являются полимерные материалы органической и неорганической природы: соли, оксиды, стекло, полиэтилен, резина, многие текстильные материалы и др.

Диэлектрики поляризуются в электрическом поле. Под действием электростатического поля положение и величина эффективных зарядов атомов диэлектрика изменяются, при этом внутри диэлектрика возникает собственное электрическое поле, направленное противоположно к внешнему. Мерой поляризации является относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_r$), служащая одной из важных характеристик диэлектрика.





Для большинства диэлектриков величина $\varepsilon_r$ находится в пределах от 2 до 20 (многие виды керамики, пластмассы, стекло), но отдельные диэлектрики имеют значение относительной диэлектрической проницаемости около тысячи, десятков тысяч и даже сотен тысяч. Высокая диэлектрическая проницаемость таких веществ обусловлена наличием самопроизвольно поляризующихся областей. Такие диэлектрики называются *сегнетоэлектриками*[1]. При охлаждении сегнетоэлектрика ниже определенной для него температуры, называемой *точкой Кюри*, возникает самопроизвольная поляризация. Максимальное значение $\varepsilon_r$ достигается вблизи точки Кюри. При этом объем сегнетоэлектрика разбивается на области сильной локальной поляризации, эти области называются *доменами*. В силу беспорядочной ориентации и расположения доменов суммарная поляризация диэлектрика равна нулю. Но при наложении электрического поля происходит переориентация поляризации доменов, степень которой возрастает с увеличением напряженности электрического поля до насыщения. К сегнетоэлектрикам относятся: сегнетова соль и изоморфные соединения этой соли, содержащие кристаллизационную воду; дигидрофосфат калия и изоморфные ему соли, имеющие в кристаллических решетках контакты между атомами с участием водородных связей; ионные кристаллы со структурой перовскита: титанаты металлов ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), танталаты натрия и калия и др. Известно более 500 сегнетоэлектриков.

## 33.2. Полупроводники

Особыми свойствами, отличающими их как от металлов, так и от изоляторов, обладают полупроводники. При низких температурах их электрическое сопротивление весьма велико и в этих условиях они проявляют свойства изоляторов. Однако при нагревании или при освещении электрическая проводимость полупроводников резко возрастает и может достигать величин, сравнимых с проводимостью металлов.

Полупроводники характеризуются удельным электрическим сопротивлением от $10^{-5}$ до $10^8$ Ом·м. К полупроводникам относятся простые вещества, находящиеся при условиях, близких к нормальным, в твердом состоянии: B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te, I. Полупроводниками являются многие бинарные соединения: оксиды (ZnO, FeO), сульфиды (ZnS, CdS), пниктогениды (GaAs, ZnSb), карбиды (SiC), а также сложные соединения. Наиболее распространенные бинарные соединения полупроводников можно определить по простому правилу — это должны быть соединения по числу валентных электронов изоэлектронные бинарному соединению из атомов IV главной подгруппы. То есть это соединения элементов только четвертой, третьей и пятой, второй и шестой групп периодической системы. Ширина запрещенной зоны в полупроводниках изменяется от 0,08 эВ (у металла Sn) до 5,31 эВ (у неметалла $C_{(\text{алмаз})}$).

Зависимость электрических свойств полупроводников от температуры и освещенности объясняется электронным строением их кристаллов. Здесь, как и у изоляторов, валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной (рис. 33.1, полупроводник). Однако ширина запрещенной зоны $\Delta E$ в случае полупроводников невелика. Поэтому при действии квантов лучистой энергии или при нагревании электроны, занимающие верхние уровни валентной зоны, могут переходить в зону проводимости и участвовать в переносе электрического тока. С повышением температуры или увеличении освещенности число электронов,

---

[1] Название происходит от сегнетовой соли — тетрагидрата калиевонатриевой соли винной кислоты $KNaC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$, у которой впервые было обнаружено явление самопроизвольной (в отсутствие внешнего электрического поля) поляризации.

переходящих в зону проводимости, возрастает; в соответствии с этим увеличивается и электрическая проводимость полупроводника.

В полупроводниках с ковалентной химической связью появление электрона в зоне проводимости одновременно создает его вакансию в валентной зоне. Данная вакансия на конкретной молекулярной орбитали может заполняться электронами других занятых близлежащих МО. Такой переход электронов внутри валентной зоны как бы создает движение вакансии с одной МО на другую МО. Такие вакансии называются *дырками*. Поэтому электрический ток в полупроводнике определяется движением электронов в зоне проводимости и движением электронов в валентной зоне. В первом случае электроны переходят на незанятые МО, во втором — на частично занятые МО. В силу того, что энергии МО в зоне проводимости и валентной зоне отличаются, то и подвижности электронов в этих зонах также отличаются. Движение электронов в валентной зоне часто описывают как движение дырок, но в противоположном направлении. В электрическом поле такие дырки ведут себя как положительные электрические заряды. Проводимость полупроводника определяется как сумма его электронной и дырочной проводимости. Это значит, что перенос тока в полупроводниках может осуществляться как электронами зоны проводимости ($n$-проводимость, от латинского «negative» — отрицательный), так и дырками валентной зоны ($p$-проводимость, от латинского «positive» — положительный).

Однако реальные полупроводники всегда имеют примеси, которые существенно влияют на характер электрической проводимости, в этом случае называемой *примесной*. Примеси бывают донорные и акцепторные. Донорные примеси имеют на валентной электронной оболочке большее число электронов, чем их число на валентной электронной оболочке атома основного элемента полупроводника. Например, примеси атомов элементов V или VI главных подгрупп периодической системы в кристаллической решетке кремния (IV главная подгруппа) будут донорными. В зонной структуре полупроводника появляются дополнительные электроны проводимости. Если атом примеси содержит меньше валентных электронов, чем атом основного элемента, то полупроводник содержит в валентной зоне дополнительные свободные МО, на которые могут переходить валентные электроны. Такие примеси называются акцепторными, они приводят к появлению дополнительных дырок проводимости. По отношению к кремнию такими примесями будут элементы III главной подгруппы. Полупроводники с преобладающим содержанием донорных примесей называются полупроводниками с электронной проводимостью или $n$-типа. Если же преобладают примеси акцепторные, то полупроводники называются полупроводниками с дырочной проводимостью или $p$-типа. Для получения примесных полупроводников полупроводники, полученные специальными кристаллофизическими методами в сверхчистом состоянии, легируются элементами акцепторами или донорами электронов в микродозах, не превышающих $10^{-5}$%. Примеси резко изменяют собственную электрическую проводимость полупроводников, поскольку количество носителей заряда, поставляемых ими обычно больше, чем их число в чистом полупроводнике. Так, чистый кремний имеет удельное электрическое сопротивление электронной проводимости около $150 \cdot 10^2$ Ом·м, дырочной проводимости в 4 раза, электронной проводимости после легирования фосфором и дырочной проводимости после легирования бором — в 20 раз меньше.

Из простых полупроводников наиболее распространены кремний и германий. Полупроводники применяют в радиоэлектронных приборах, выпрямителях и др.



## 33.3. Проводники

Удельное электрическое сопротивление проводников изменяется от $10^{-8}$ до $10^{-5}$ Ом·м. С повышением температуры оно увеличивается. Носителями заряда в них служат электроны. Валентная зона и зона проводимости электронной структуры металлов пересекаются (рис. 33.1, проводник). Это позволяет электронам из валентной зоны при небольшом возбуждении переходить на молекулярные орбитали зоны проводимости, а это значит, что электрон с другой вероятностью появляется в той или иной точке компактного металла.

Проводники применяются для передачи электрической энергии на большие и малые расстояния, в качестве резисторов, нагревательных элементов, контактов, осветительных приборов и др.

Среди проводников выделяют: металлы и сплавы высокой проводимости, припои, контактные материалы, сплавы с повышенным электрическим сопротивлением.

Среди проводников высокой проводимости практическое применение имеют чистые металлы: Cu, Al, Fe; сплавы: латунь, бронзы, алюминиевые сплавы. Сплавы меди, содержащие около 1% Cd (кадмиевая бронза), служат для изготовления телеграфных, телефонных, троллейбусных проводов, так как эти сплавы обладают большей прочностью и износостойкостью, чем медь. Для проводов линий электропередач используется сплав Al—Mg—Si, который более прочен, чем чистый алюминий. Алюминий покрыт оксидной пленкой, защищающей его от коррозии. Но в контакте с медью (что часто бывает при соединении проводников) во влажной атмосфере алюминий быстро электрохимически корродирует. Поэтому для защиты от коррозии места такого контакта покрывают лаком. Для пайки алюминиевых проводов используют специальный припой или ультразвуковые паяльники.

*Припоями* называют сплавы, используемые при пайке металлов высокой проводимости. Для получения хорошего соединения припой должен иметь температуру плавления ниже, чем у металла, хорошо смачивать поверхность в расплавленном состоянии, иметь небольшое сопротивление контакта. Температурные коэффициенты линейного расширения металла и припоя должны быть близки друг к другу. Применяют припои оловянно-свинцовые (например ПОС-61, содержащий 61% олова, а остальное — свинец), оловяно-цинковые (ПОЦ-90 имеет температуру плавления 199 °C и используется для пайки алюминия и его сплавов), сплавы висмута со свинцом, оловом, кадмием (для температур нагрева меньше, чем 100 °C) и др.

К электротехническим сплавам с повышенным электрическим сопротивлением и рабочей температурой не выше 500 °C относятся сплавы на основе меди *константан* (40% Ni, 1,5% Mn) и *манганин* (3% Ni, 12% Mn), обладающие низким температурным коэффициентом электросопротивления и служащие для изготовления магазинов сопротивления и другой электроизмерительной аппаратуры, а также *копель* (43% Ni, 0,5% Mn), применяемый для изготовления термопар. На основе железа и никеля после легирования хромом получают сплавы *хромаль* (Fe—Cr—Al—Ni) и *нихром* (Ni—Cr—Fe), которые применяются при температурах до 1200 °C. Широко применяются для изготовления элементов электронагревательных устройств сплавы типа нихрома, простейший из которых содержит 80% никеля и 20% хрома.

*Инвар* (сплав 36% никеля и 64% железа) практически не расширяется при нагревании до 100 °C и применяется в электрорадиотехнике и в химическом машиностроении. Сплав никеля с железом — *платинит* — имеет коэффициент

термического расширения такой же, как у стекла, и используется для впаивания вводов металлических контактов в стекло.

Из магнитных сплавов никеля особое значение приобрели *пермаллои*, содержащие 45—83% никеля, железо и другие металлы. Эти сплавы обладают очень высокой магнитной проницаемостью, что обусловливает их намагничиваемость даже в слабых полях.

## 33.4. Сверхпроводники

Материалы, у которых электрическое сопротивление при некоторой критической температуре *резко* падает практически до нуля становятся *сверхпроводниками* при данной температуре.

Впервые сверхпроводимость открыта в 1911 г. Камерлинг-Оннесом у ртути. Критическая температура перехода ее в сверхпроводящее состояние ($T_c$) равна 4,2 К. Такой температуры можно добиться при использовании жидкого гелия, температура кипения которого также равна 4,2 К. Однако это очень низкая температура, ее достижение связано с большими энергетическими затратами. Широкое практическое использование явления сверхпроводимости при данной температуре (*низкотемпературной* сверхпроводимости) нецелесообразно из-за больших экономических затрат на охлаждение систем и поддержание низких температур в процессе эксплуатации.

Сверхпроводимость обнаружена у 30 элементов и около тысячи сплавов.

Из простых веществ самую высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние имеет ниобий ($T_c = 9,17$ К). Сплавы ниобия Nb—Ti—Zr ($T_c = 9,7$ К) нашли применение для обмоток мощных генераторов, магнитов большой мощности для поездов на магнитной подушке, тунельных диодов и др. Более высокое значение $T_c$ имеют сплавы $Nb_3Ge$ (23 К) и оксидная система (керамика) состава La—Ba—Cu—O (35 К). Такие температуры могут быть достигнуты в среде жидкого водорода, температура кипения которого равна 20,3 К. Это область *среднетемпературной* сверхпроводимости. Если же вещество переходит в сверхпроводящее состояние выше температуры кипения азота, то такие сверхпроводники называются *высокотемпературными* сверхпроводниками. При температуре жидкого азота такие свойства проявляют вещества следующего элементного состава: Y—Ba—Cu—O ($T_c = 90$ К), Bi—Ca—Sr—Cu—O ($T_c = 110$ К), Tl—Ca—Ba—Cu—O ($T_c = 125$ К), Hg—Ba—Ca—Cu—O ($T_c = 135$ К) и др. Ведутся поиски новых систем, которые могли бы находиться в сверхпроводящем состоянии при температурах кипения диоксида углерода (194,7 К), относящиеся к *горячим* сверхпроводникам.

В настоящее время широко изучены системы некоторых высокотемпературных сверхпроводников на основе купратов лантана, купратов иттрия-бария, купратов висмута-кальция-стронция, купратов лантаноидов и актиноидов, висмутатов бария-калия и др., а также многочисленные их замещенные соединения. Например, одна из систем Y—Ba—Cu—O имеет состав, отвечающий формуле $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, причем оптимальным значением для получения максимальной $T_c$ является значение $\delta = 0,07 \div 0,12$. Характерными признаками высокотемпературных сверхпроводников являются наличие элементов с переменной степенью окисления, наличие слоистой и перовскитоподобной (см. разд. 22.1) кристаллической структуры и др. Однако механизм высокотемпературной сверхпроводимости пока не выяснен.

Для синтеза высокотемпературных проводников используют различные методы. Например, керамику состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ можно получить спеканием в твердой фазе оксидов иттрия и меди с карбонатом бария при температуре $900 \div 950$ °C с последующим отжигом образца в кислороде.



Практическое использование явления высокотемпературной сверхпроводимости связано с необходимостью решения ряда проблем: с нестабильностью свойств во времени, химическим разложением сверхпроводящих материалов под действием влаги и других сред, неоднородностью и анизотропией материалов, недостаточно высокими плотностями электрического тока, обеспечиваемого материалом в сверхпроводящем состоянии, высокой чувствительностью к механическим воздействиям и др.

Так, если сверхпроводящую керамику состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, долгое время находившуюся на воздухе, нагревать, то из нее выделяются $H_2O$, $CO_2$, CO и $O_2$. Такая керамика реагирует при нагревании с парами воды и диоксидом углерода, покрываясь слоем соединений, являющимися полупроводниками и диэлектриками. Методом меченых атомов показано, что диоксид углерода проникает во все внутренние слои керамики. Разрушение сверхпроводящей керамики на воздухе, насыщенном водяным паром, полностью осуществляется при 90 °C в течение 1 часа. В продуктах реакций найдены гидроксид $Y(OH)_3$ белого цвета, бледно-голубой комплекс $Ba_2[Cu(OH)_6]$ и черный оксид CuO.

Тем не менее для устройств, использующих невысокие значения плотности тока, явление высокотемпературной сверхпроводимости уже нашло применение.

Глава 34

# ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, СТЕКЛО, КЕРАМИКА

## 34.1. Вяжущие материалы

Вяжущими материалами (или просто *вяжущими*) называют тонкодисперсные порошкообразные вещества или композиции веществ, образующие при взаимодействии с жидкостями высокополимерные твердые материалы. В качестве вяжущих материалов могут быть вещества органической, элементоорганической и неорганической природы. В качестве жидкости для неорганических вяжущих материалов обычно используют воду, иногда — ортофосфорную кислоту.

**Алебастр.** Встречающийся в природе гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ частичным обезвоживанием при 160 °C переводят в так называемый жженый гипс — смесь $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и высокодисперсного $CaSO_4$, или *алебастр*:

$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + CaSO_4 + 3,5H_2O\,.$$

Будучи замешан с водой в жидкое тесто, жженый гипс довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Благодаря этому свойству гипс применяется для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурки стен и потолков. Получают также гипсобетонные изделия, содержащие в материале кроме гипса различные наполнители. В хирургии при переломах используют гипсовые повязки.

**Известковый раствор.** Смесь гашеной извести с песком и водой называется *известковым раствором* и служит для скрепления кирпичей при кладке стен. Гашеную известь применяют также в качестве штукатурки. Затвердевание извести происходит сначала из-за испарения воды, а затем в результате поглощения гашеной известью диоксида углерода из воздуха и образования карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O\,.$$

Вследствие небольшого содержания $CO_2$ в воздухе процесс затвердевания протекает очень медленно, а так как при этом выделяется вода, то в зданиях, построенных с применением известкового раствора, долго держится сырость. При затвердевании известкового раствора также протекает процесс:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + H_2O\,.$$

**Цемент.** К важнейшим материалам, изготовляемым силикатной промышленностью, относится *цемент*[1)], потребляемый в огромных количествах при строительных работах.

Обычный цемент (*силикатцемент*) получают путем обжига смеси глины с известняком. При обжиге цементной смеси карбонат кальция разлагается на диоксид углерода и оксид кальция; последний вступает во взаимодействие с глиной, причем получаются силикаты и алюминаты кальция.

---

[1)] Слово «цемент» происходит от латинского *cementation* дробленый камень.





Цементная смесь обычно приготовляется искусственно. Но местами в природе встречаются известково-глинистые породы — *мергели*, которые по составу как раз подходят к цементной смеси.

Химический состав цементов выражают обычно в процентах (масс.) содержащихся в них оксидов, из которых главными являются $CaO$, $Al_2O_3$, $SiO_2$ и $Fe_2O_3$.

При замешивании силикатцемента с водой получается тестообразная, через некоторое время затвердевающая масса. Переход ее из тестообразного состояния в твердое называется «схватыванием».

Процесс затвердевания цемента протекает в три стадии. Первая стадия заключается во взаимодействии поверхностных слоев частичек цемента с водой согласно схеме:

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 + (n-3)H_2O\,.$$

Из содержащегося в цементном тесте раствора, насыщенного гидроксидом кальция, последний выделяется в аморфном состоянии и, обволакивая цементные зерна, превращает их в связанную массу. В этом состоит вторая стадия — собственно схватывание цемента. Затем начинается третья стадия — кристаллизация или твердение. Частицы гидроксида кальция укрупняются, превращаясь в длинные игольчатые кристаллы, которые уплотняют массу силиката кальция. Вместе с тем нарастает механическая прочность цемента.

При употреблении цемента в качестве вяжущего материала его обычно смешивают с песком и водой; эта смесь называется *цементным раствором*.

При смешивании цементного раствора с гравием или щебнем получают *бетон*. Бетон — важный строительный материал: из него строят своды, арки, мосты, бассейны, жилые дома и т. п. Сооружения из бетона с основой из стальных балок или стержней называются *железобетонными*.

Кроме силикатцемента, выпускаются и другие виды цементов, в частности глиноземистый и кислотоупорный.

*Глиноземистый цемент* получают сплавлением тонко размолотой смеси боксита (природного оксида алюминия) с известняком. Этот цемент содержит в процентном отношении больше оксида алюминия, чем силикатцемент. Главными соединениями, входящими в его состав, являются различные алюминаты кальция. Глиноземистый цемент затвердевает гораздо быстрее, чем силикатный. Кроме того, он лучше противостоит действию морской воды. Глиноземистый цемент гораздо дороже силикатцемента, поэтому он применяется в строительстве лишь в специальных случаях.

*Кислотоупорный цемент* представляет собой смесь тонко размолотого кварцевого песка с «активным» кремнеземистым веществом, обладающим высокоразвитой поверхностью. В качестве такого вещества применяют или трепел, подвергнутый предварительно химической обработке, или искусственно полученный диоксид кремния. После прибавления к указанной смеси раствора силиката натрия получается пластичное тесто, превращающееся в прочную массу, противостоящую всем кислотам, кроме фтороводорода.

Кислотоупорный цемент применяется главным образом в качестве вяжущего вещества при футеровке химической аппаратуры кислотоупорными плитками. В ряде случаев им заменяют более дорогой свинец.

**Магнезиальный цемент.** Технический продукт, получаемый путем замешивания прокаленного при 800 °C оксида магния с 30% (масс.) водным раствором хлорида магния, носит название *магнезиального цемента* (цемента Сореля). Такая смесь через некоторое время затвердевает, превращаясь в плотную белую, легко полирующуюся массу. Затвердевание можно объяснить тем, что основная соль, первоначально образующаяся согласно уравнению

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgCl(OH)\,,$$

затем полимеризуется в цепи типа —Mg—O—Mg—O—Mg—, на концах которых находятся атомы хлора или гидроксильные группы.

Магнезиальный цемент в качестве вяжущего материала применяется при изготовлении мельничных жерновов, точильных камней, различных плит. Смесь его с древесными опилками под названием *ксилолита* используют для покрытия полов.

**Металлофосфатные вяжущие материалы.** Широкое применение получили вяжущие материалы на основе оксидов различных металлов и ортофосфорной кислоты (или ее солей). Особенностями получаемых на их основе веществ являются повышенная адгезия к различным материалам, жаропрочность и жаростойкость.

Впервые фосфатные вяжущие материалы были применены в зубоврачебной практике (их так же, как и магнезиальный цемент, называют цементом Сореля) на основе гидрофосфата и гидроксофосфата цинка. Этот цемент получается из оксидов цинка, магния, кремния и висмута. Смесь после обжига измельчают в порошок и обрабатывают ортофосфорной кислотой. Образующаяся пластичная масса схватывается за 1–2 мин.

Растворы цинкфосфатных и алюмофосфатных связующих с мольным отношением оксидов цинка и алюминия к оксиду фосфора (V) 1:5 после нанесения на древесину создают тонкослойное (толщиной менее 1 мм) покрытие, переводящее древесину в категорию трудносгораемых материалов.

Производство алюмохромфосфатного вяжущего материала заключается в смешении соединения хрома (III), гидроксида алюминия и ортофосфорной кислоты. Полученный вязкий прозрачный раствор зеленого цвета приблизительно отвечает составу: $Al_2O_3 \cdot 0{,}8Cr_2O_3 \cdot 3P_2O_5$. На основе фосфатных связок разработаны антикоррозионные, огнезащитные и декоративные покрытия и краски, жаростойкие бетоны, обмазки, клеи и керамические огнеупорные, теплоизоляционные и конструкционные материалы.

## 34.2. Стекло

При нагревании смесей многих силикатов с другими силикатами или с диоксидом кремния получаются прозрачные аморфные сплавы, относимые к стеклам.

*Стеклом* называют все *аморфные тела*, полученные путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области обратимого перехода из жидкого состояния в стеклообразное (затвердевания). Стекла обладают механическими свойствами твердых тел.

По структуре стекла представляют собой переохлажденные системы. Катионы и анионы вещества стекла расположены друг относительно друга как в жидкости, т. е. с соблюдением лишь ближнего порядка. В то же время тип движения ионов в стеклах — в основном колебания — характерен для твердого состояния. В отличие от веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, стекла не имеют четких температур плавления и затвердевания. При нагревании стекло размягчается, постепенно переходя в жидкое состояние. При охлаждении расплавленного стекла затвердевание тоже происходит постепенно.

Стекло известно человеку с древних времен. Но на протяжении многих столетий им пользовались только для изготовления оконных стекол и посуды. В настоящее время получают стекла с разнообразными свойствами и используют их в различных целях. Для получения стекол с определенными свойствами пользуются разными исходными материалами. Кроме того, свойства стекол зависят от технологического процесса их изготовления.

По типу бинарных компонентов стекла делят на оксидные, халькогенидные, галогенидные. Наиболее распространены *оксидные стекла*: *силикатные* (на



основе $SiO_2$), *алюмосиликатные* ($Al_2O_3$, $SiO_2$), *боросиликатные* ($B_2O_3$, $SiO_2$), *бороалюмосиликатные* ($B_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$) и др. Из *халькогенидных стекол* известны стекла на основе: $Al_2S_3$, $As_2Se_3$, $Sb_2Se_3$ и др; из *галогенидных* — фторбериллатные ($BeF_2$).

Для регулирования свойств в состав стекол вводят многие оксиды: $Li_2O$, $K_2O$, $Na_2O$, $BeO$, $MgO$, $CaO$, $SrO$, $CdO$, $PbO$, $Fe_2O_3$.

Обычное *оконное стекло*, а также стекло, из которого приготовляется бо́льшая часть стеклянной посуды, состоит главным образом из силикатов натрия и кальция, сплавленных с диоксидом кремния. Состав такого стекла приблизительно выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Исходными материалами для его получения служат белый песок, сода и известняк или мел. При сплавлении смеси этих веществ происходят следующие реакции:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2\uparrow,$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow.$$

Часто соду заменяют сульфатом натрия $Na_2SO_4$ и углем. Уголь восстанавливает сульфат натрия в сульфит натрия $Na_2SO_3$, который, вступая в реакцию с песком, образует силикат натрия:

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow.$$

Если при варке стекла заменить соду поташом, то получается тугоплавкое стекло. Оно применяется для изготовления посуды, способной выдерживать сильное нагревание.

При сплавлении диоксида кремния с поташом и оксидом свинца получается тяжелое стекло, называемое *хрусталем* и содержащее силикаты калия и свинца. Такое стекло обладает большой лучепреломляющей способностью и при шлифовании приобретает сильный блеск; из него делают оптические стекла и художественную посуду.

Большое влияние на свойства стекла оказывает замена части $SiO_2$ борным ангидридом $B_2O_3$. Прибавление борного ангидрида увеличивает твердость стекла, делает его более стойким к химическим воздействиям и менее чувствительным к резким изменениям температуры. Из такого стекла изготовляется высококачественная химическая посуда.

Стекло обычно причисляют к веществам, нерастворимым в воде. Однако при продолжительном действии воды на обычное стекло вода отчасти извлекает из него силикат натрия. Если, например, взболтать истертое в порошок стекло с водой и затем прибавить несколько капель фенолфталеина, то жидкость окрашивается в розовый цвет, обнаруживая щелочную реакцию (вследствие гидролиза $Na_2SiO_3$).

Кроме перечисленных видов стекла, большое значение имеет стекло, приготовленное непосредственно из расплавленного в электрической печи кварца.

*Кварцевое стекло* можно подвергать действию более высоких температур, чем обычное, оно пропускает ультрафиолетовые лучи, которые обычное стекло задерживает. Очень ценным качеством кварцевого стекла является то, что коэффициент его термического расширения весьма мал. Это значит, что при нагревании или охлаждении объем кварцевого стекла почти не изменяется. Поэтому сделанные из него предметы можно сильно накалить и затем опустить в холодную воду: они не растрескиваются.

Кварцевое стекло применяется для изготовления лабораторной посуды и в химической промышленности. Оно используется также для изготовления электрических ртутных ламп, свет которых содержит много ультрафиолетовых лучей. Ртутные лампы применяют в медицине, для научных целей и при

киносъемках. К недостаткам кварцевого стекла относятся трудность его обработки и хрупкость.

На основе стекла получают стеклянное волокно и стеклопластики (см. разд. 35.1 и 35.2).

Стеклообразное состояние вещества термодинамически неустойчиво. Стекла существуют лишь благодаря тому, что при охлаждении расплавленного стекла его вязкость возрастает очень быстро, так что кристаллизация не успевает произойти. Вводя в исходные вещества добавки, ускоряющие кристаллизацию, и проводя варку по определенному режиму, можно получать стеклокристаллические материалы — *ситаллы*.

По своей структуре ситаллы представляют собой мелкие кристаллы, спаянные пленками незакристаллизовавшегося стекла. Они обладают высокой прочностью, твердостью, химической и термической стойкостью. По электрическим свойствам ситаллы относятся к изоляторам. Из ситаллов можно изготовлять дешевые и прочные строительные материалы, электроизоляторы, радиодетали, аппаратуру для химических производств.

## 34.3. Керамика

Керамикой называют материалы и изделия, изготовляемые из огнеупорных веществ, например из глины, карбидов, оксидов, нитридов и других бинарных и сложных соединений различных элементов. *Керамика* — это поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения.

Все виды керамики делят на две группы: конструкционную и функциональную. *Конструкционная* керамика служит для создания механически прочных конструкций и сооружений. К *функциональной* керамике относят керамику с особыми электрическими, магнитными, оптическими или термическими свойствами.

В зависимости от применения различают строительную, огнеупорную, химически стойкую, бытовую и техническую керамику. К *строительной* керамике относятся кирпич, черепица, трубы, облицовочные плитки. *Огнеупорные* керамические материалы применяются для внутренней обкладки различных печей, например, доменных, сталелитейных, стеклоплавильных. *Химически стойкая* керамика устойчива к действию химически агрессивных сред не только при комнатной, но и при повышенных температурах; она применяется в химической промышленности. К *бытовой* керамике относятся фаянсовые и фарфоровые изделия. *Техническая* керамика применяется для изготовления изоляторов, конденсаторов, автомобильных и авиационных зажигательных свечей, высокотемпературных тиглей, термопарных трубок.

Процесс изготовления керамических изделий состоит из приготовления керамической массы, формования, сушки и обжига. Эти операции проводятся поразному в зависимости от природы исходных материалов и от требований, предъявляемых к продукту.

Например, при изготовлении кирпича сырье — глина с добавками других минералов — измельчается, перемешивается и увлажняется. Получающуюся пластичную массу формуют, сушат и подвергают обжигу (обычно при 900 °C). При обжиге происходит спекание, обусловленное химическими реакциями в твердой фазе. Спекание проводится по строго определенному режиму и приводит к получению материала, обладающего заданными свойствами. Основную реакцию, протекающую при обжиге глины, можно схематически представить уравнением

$$3\,(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O\uparrow\ .$$



Некоторые керамические изделия покрывают *глазурью* — тонким слоем стекловидного материала. Для этого изделие с нанесенным на него слоем порошка, состоящего из кварца, полевого шпата и некоторых добавок, подвергают повторному обжигу. Глазурь делает керамику водонепроницаемой, предохраняет ее от загрязнений, защищает от действия кислот и щелочей, придает ей блеск.

С другими видами (функциональной) керамики мы уже встречались (см. гл. 33).

Глава 35

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА И ПЛАСТМАССЫ

Полимеры и пластмассы на их основе являются ценными заменителями многих природных материалов (металлов, дерева, кожи, клеев и т. п.). Синтетические волокна успешно заменяют натуральные — шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные. При этом важно подчеркнуть, что по ряду свойств материалы на основе синтетических полимеров часто превосходят природные. Можно получать пластические массы, волокна и другие соединения с комплексом заданных технических свойств. Это позволяет решать многие задачи современной техники, которые не могли быть решены при использовании только природных материалов.

## 35.1. Химические волокна

Все текстильные волокна, применяемые для производства различных видов пряжи, подразделяют на натуральные и химические.

*Натуральными* называют волокна, образующиеся в растениях (хлопковое, льняное и другие волокна, состоящие из целлюлозы) или из выделений живых организмов (шерсть, шелковые нити, выделяемые тутовым шелкопрядом, состоящие из белков).

*Химическими* называют все волокна, которые производятся искусственным путем. Их, в свою очередь, подразделяют на *искусственные*, получаемые при химической переработке природных веществ (главным образом, целлюлозы), и *синтетические*, изготовляемые из специально синтезируемых химических материалов (главным образом, синтетических высокополимеров).

К искусственным относятся волокна вискозного, ацетатного и медноаммиачного шелка, получаемого переработкой целлюлозы (разд. 29.15). Примерами синтетических волокон служат волокна из полимеризационных (хлорин, нитрон) или поликонденсационных (лавсан, капрон, энант, анид) смол.

Химические волокна изготовляют в виде бесконечных цельных нитей или состоящих из многих отдельных волокон меньшего диаметра. Другие химические волокна режут и получают в виде *штапельного волокна*, представляющего собой короткие отрезки (штапельки) некрученого волокна, длина которых соответствует длине волокна шерсти или хлопка. Из штапельного волокна получают пряжу, перед прядением оно может быть смешано с шерстью или хлопком.

**Искусственные волокна.** Производство искусственного волокна из целлюлозы осуществляется тремя способами: вискозным, ацетатным и медноаммиачным.

*Вискозное волокно.* При разваривании сухой еловой древесины со щелочью, обработке растворами сульфита натрия и др. реагентов получают волокнистую массу. Ее отделяют от варочной жидкости, промывают, отбеливают, формуют в виде листов картона. Для получения прядильной массы целлюлозу подвергают *мерсеризации* — обработке раствором едкого натра. Затем щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом $CS_2$, после чего целлюлоза хорошо растворяется в щелочи. Образующуюся оранжевую массу, называемую *ксантогена́том*,





растворяют в слабом растворе едкого натра, получая так называемую *вискозу*. Пропуская полученную массу через *фильеру* — небольшой сосуд из прочного теплостойкого и коррозионностойкого материала с плоским дном, имеющим до нескольких десятков тысяч маленьких отверстий диаметром от 0,04 до 1 мм, — в осадительную ванну с раствором серной кислоты получают нити. При взаимодействии с серной кислотой щелочь нейтрализуется, и вискоза разлагается, отщепляя сероуглерод и образуя блестящие нити несколько измененной по составу целлюлозы. Эти нити представляют собой *вискозное волокно.* Сущность процесса получения вискозного волокна заключается в том, что сначала нерастворимую целлюлозу для формования волокна переводят в растворимое состояние. Затем ее снова переводят в нерастворимое состояние. Состав вискозного волокна отвечает формуле полимера целлюлозы: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

*Ацетатное волокно.* Если целлюлозу обработать уксусным ангидридом, то получится *ацетат целлюлозы.*

В промышленности уксусный ангидрид получают окислением уксусного альдегида в присутствии ацетатов кобальта и меди. Уксусный ангидрид имеет строение:

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

При нагревании он подвергается гидролизу с образованием уксусной кислоты, поэтому называется уксусным ангидридом.

Ацетат целлюлозы, в котором около 50% всех гидроксильных групп образуют сложноэфирные группировки с ацетатной группой:

$$[C_6H_7O_2(OH)_{1,5}(O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3)_{1,5}]_n$$

растворим в органических растворителях. Этим пользуются для приготовления прядильной массы в смеси ацетона и этилового спирта. При получении по *ацетатному способу* раствор ацетата целлюлозы в ацетоне продавливается через фильеры навстречу теплому воздуху. Ацетон испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити — *ацетатное волокно.*

Ацетатное волокно состоит из эфира целлюлозы и поэтому отличается от вискозного волокна, состоящего из неизмененной целлюлозы, большей эластичностью.

Менее распространенное *медноаммиачное волокно*, как и вискозное, является только целлюлозным. Получается оно на основании растворимости целлюлозы в растворе гидроксида тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Из этого раствора действием кислот вновь выделяют целлюлозу. Нити волокна получают продавливанием медноаммиачного раствора сквозь фильеры в осадительную ванну с раствором кислоты.

**Синтетические волокна.** *Полиамидые волокна* — капрон, энант и нейлон — получаются из полиамидных смол (см. разд. 31.1.1). Капрон по внешнему виду напоминает натуральный шелк, но гораздо более прочен и менее гигроскопичен. Капрон широко применяется для изготовления высокопрочного корда, красивых прочных тканей и трикотажа, веревок, канатов, сетей, чулочных и трикотажных изделий.

*Полиакрилонитрильное волокно нитрон* (см. разд. 31.1.1) отличается исключительной термостойкостью, стойкостью к действию света, влаги. Оно характеризуется высокой прочностью и эластичностью. Волокно применяется для

изготовления дешевых и красивых искусственных мехов, шерстяного трикотажа и различных тканей и др.

*Полиэфирное волокно лавсан* (см. разд. 31.1.1) очень прочно, упруго, тепло- и светостойко, устойчиво к действию влаги и ряда химических реактивов, устойчиво к истиранию. По внешнему виду и ряду свойств похоже на шерсть, но значительно меньше мнется и более прочно. Лавсан добавляют к шерсти для изготовления немнущихся высококачественных тканей. Лавсан применяют для изготовления транспортерных лент, ремней, занавесей и др.

*Поливинилспиртовое волокно винилон* получают из поливинилового спирта. Для повышения водостойкости его обрабатывают формальдегидом. Структурная формула участка макромолекулы винилона выглядит так:

```
—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—
     |        |        |        |        |        |
     O        OH       O——CH2——O        OH       OH
     |
     CH2
     |
     O        OH       O——CH2——O        O——CH2——O
     |        |        |        |        |        |
—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—
```

Винилон имеет очень высокую для волокон прочность, устойчив к действию химических реагентов, гнилостных микроорганизмов, бактерий. Волокно мало набухает в воде, но гигроскопично. Применяется для изготовления плащей, спецодежды, швейных ниток. Волокно винилон легко модифицируется с помощью химических реакций, протекающих по его гидроксильным группам. В результате получают волокна с ионообменными, бактерицидными и другими свойствами.

*Перхлорвиниловое волокно хлорин* (разд. 31.1.1) имеет следующее элементарное звено макромолекулы:

```
— [ —CH2—CH—CH—CH— ] —
           |   |   |
           Cl  Cl  Cl   n
```

Волокно хлорин не поглощает влаги, химически стойко, прочно, является хорошим диэлектриком. Однако это волокно имеет низкую свето- и теплостойкость. Применяется для технических целей (ленты для транспортеров, фильтровальные ткани) и для изготовления одежды в медицинских целях. Волокно хлорин при трении сильно электризуется, поэтому хлориновое белье облегчает самочувствие больных ревматизмом, радикулитом.

*Полипропиленовые* и *полиэтиленовые* волокна получаются из соответствующих полимеров (разд. 31.1.1). Они обладают высокой химической стойкостью, влагостойкостью, устойчивостью к гнилостным бактериям. Недостатком их является низкая теплостойкость. Применяются для изготовления канатов, рыболовных снастей, спецодежды, ковров, одеял и др.

*Волокна из фторсодержащих полимеров* благодаря химической инертности фторуглеродов применяются в условиях действия высокоагрессивных сред. Например, ткань из тефлона может быть использована для фильтрации очень концентрированной азотной кислоты в течение нескольких лет, в то время как ткань из также химически устойчивого полимера — поливинилхлорида разрушается через несколько дней эксплуатации.

*Углеродные волокна* относятся к волокнам, производимым из неорганических материалов. Их получают обжигом, обугливанием и специальной обработкой обычного волокна. По своей структуре оно представляет собой ленты из углеродных слоев, имеющихся в кристаллической решетке графита. Прочность и жесткость углеродных волокон сопоставимы с аналогичными характеристиками нержавеющей стали. Поэтому их применяют для повышения прочности изделий из органических и элементоорганических полимеров, керамики, металлов. Углеродные волокна характеризуются исключительной термостойкостью. В отличие от всех природных и химических волокон углеродное волокно с повышением температуры увеличивает свою прочность. Так, например, при повышении температуры с 20 до 165 °C прочность такой ткани увеличивается в 5–6 раз. Углеродное волокно обладает низким коэффициентом теплового расширения, химической инертностью. Поэтому они применяются при изготовлении изделий для аэрокосмической техники, ответственных деталей турбин (например, турбинная лопатка оказывается вдвое прочнее стальной) и др. Важным свойством углеродных волокон является их биосовместимость с животными тканями, что позволяет их применять в медицине.



К недостаткам углеродных волокон относятся: повышенная хрупкость, низкое удлинение при нагрузке, в присутствии кислорода при повышенных температурах они разрушаются.

Вытягиванием расплавленного стекла через мелкие отверстия (фильеры) можно получать нити диаметром от 2 до 10 мкм — так называемое *стеклянное волокно*. Оно не хрупко и имеет очень большую прочность на разрыв. Ткани из этого волокна негорючи, обладают тепло-, электро- и звукоизолирующими свойствами, химически стойки.

Стеклянные волокна при диаметре волокна около 1 мк шелковисты и не царапают кожу. Получают их в конечном итоге распылением боросиликатного стекла в сильной струе горячего газа. Из стекловолокна получают эффективный фильтровальный материал для разделения твердых частичек и жидкости или газа (например, задержка никотина в сигаретном фильтре). Бумага с добавками стекловолокна становится водостойкой, не разрушается грибками и гнилостными бактериями, является отличным электроизолятором. Стеклоткань устойчива до 400 °C.

Ценные свойства получаемых из стеклянного волокна материалов позволяют широко использовать их в различных областях техники. Большое значение при этом имеет доступность и дешевизна основного сырья и сравнительная простота производства стеклянного волокна.

*Кварцевые волокна* получают из расплавленного кварцевого стекла так же, как и стеклянные волокна. Однако кварцевые волокна выдерживают длительное нагревание при 1200 °C, инертны ко многим агрессивным средам, разрушаясь только в плавиковой и ортофосфорной (при 300 °C) кислотах.

*Керамические волокна* получают подачей струи расплава на вращающийся с большой скоростью диск, частицы отбрасываются диском в форме волокон. В качестве керамики используют оксиды многих металлов. Бумага из керамики не пристает даже к расплавленным металлам, ее подкладывают под свариваемые детали, используют для фильтрования расплавленных металлов и солей, горячего масла. Бумага, изготовленная из волокон диоксида циркония, выдерживает нагрев до 2500 °C.

## 35.2. Пластмассы

*Пластические массы* (пластмассы, полимерные композиты) — это композиционные материалы на основе высокомолекулярных соединений, способные под влиянием нагревания и давления приобретать нужную форму (*формоваться*), а затем устойчиво сохранять (после охлаждения и отверждения) приданную им форму. Пластмассы кроме высокомолекулярного соединения содержат другие вещества: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители,

красители и другие добавки, т. е. являются композициями. Большая доля по массе в составе пластмасс приходится на наполнители. *Наполнители* предназначены для придания необходимых эксплуатационных свойств материалу и для понижения его себестоимости. Наполнители могут повышать теплостойкость, улучшать механические, электроизоляционные и др. свойства материала. В качестве наполнителей используют порошкообразные вещества (сажа, кварцевая мука, древесная мука, торфяная мука и др.), волокнистые материалы (хлопковые очесы, асбестовое волокно и др.), листовые материалы (бумага, хлопчатобумажная ткань, стеклоткань и др.).

При обычных условиях пластмассы представляют собой твердые, упругие тела с блестящей поверхностью, не нуждающейся в дополнительной обработке. Плотность их колеблется от 0,9 до 2,2 г/см$^3$. В среднем они легче алюминия в 2 раза. Прочность отдельных пластмасс значительно превосходит прочность чугуна, сплавов алюминия и больше прочности многих марок стали. По электрическим свойствам пластмассы относятся к диэлектрикам. По антифрикционным свойствам многие пластмассы значительно превосходят лучшие антифрикционные сплавы металлов и, кроме того, их металлополимерные системы обладают особыми свойствами, изменяющими трение тел. Так, полиамиды, наполненные твердыми смазками — графитом, дисульфидом молибдена, имеют очень высокие среди полимеров антифрикционные свойства (см. разд. 36.2.7).

По химической стойкости пластмассы значительно превосходят металлы. Они устойчивы к действию воды, растворов кислот и щелочей.

Важно, что в отходы при изготовлении деталей из пластиков идет не более 10—30% материала, в то время как, например, при использовании высокопрочных сплавов алюминия и титана, отходы могут превышать массу изделия в 4—12 раз. Удельные затраты энергии при производстве полимерных материалов и изделий из них также значительно ниже, чем металлических.

Пластмассы в основном называют по типу наполнителя.

К числу современных пластмасс относятся так называемые *армированные пластики*. В армированных пластиках в качестве наполнителя используют различные волокна. Волокна в составе пластмассы несут основную механическую нагрузку. *Органопластики* — пластмассы, в которых связующим являются синтетические смолы, а наполнителем — органические полимерные волокна. Их широко применяют для изготовления деталей и аппаратуры, работающих на растяжение, средств индивидуальной защиты и др. В *стеклопластиках* армирующим компонентом является стеклянное волокно. Стекловолокно придает стеклопластикам особую прочность. Они в 3—4 раза легче стали, но не уступают ей по прочности, что позволяет с успехом заменять ими как металл, так и дерево. Из стеклопластиков, например, изготовляют трубы, выдерживающие большое гидравлическое давление и не подвергающиеся коррозии. Материал является немагнитным и диэлектриком. В качестве связующих при изготовлении стеклопластиков применяют ненасыщенные полиэфирные и другие смолы. Стеклопластики широко используются в строительстве, судостроении, при изготовлении и ремонте автомобилей и других средств транспорта, быту, при изготовлении спортинвентаря и др. По сравнению со стеклопластиками *углепластики* (пластмассы на основе углеродных волокон) хорошо проводят электрический ток, в 1,4 раза легче, прочнее и обладают большей упругостью. Они имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения; по цвету — черные. Они применяются в элементах космической техники, ракетостроении, авиации, наземном транспорте, при изготовлении спортинвентаря и др.



Одним из важных недостатков многих полимерных материалов является их горючесть. Они легко возгораются, при горении выделяют много ядовитых газов. Поэтому в пластмассы вводят специальные добавки, препятствующие их горению. Для этого в полимеры вводят инертные наполнители; наполнители, разлагающиеся с поглощением тепла (например, гидроксид алюминия); наполнители, являющиеся ингибиторами процесса горения — *антипирены*. К наиболее эффективным ингибиторам процессов горения и тления относится фосфор и его соединения.

Глава 36

# ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## 36.1. Топливо и его виды

Нефть, природный газ, каменный уголь, а также многие соединения углерода играют важнейшую роль в современной жизни как источники получения энергии. При сгорании угля и углеродсодержащих соединений выделяется теплота, которая используется для производственных процессов, отопления, приготовления пищи. Бо́льшая же часть получаемой теплоты превращается в другие виды энергии и затрачивается на совершение механической работы.

К основным видам топлива относятся ископаемый уголь, торф, дрова, нефть и природный газ.

*Ископаемый уголь* используется как непосредственно для сжигания, так и для переработки в более ценные виды топлива — кокс, жидкое горючее, газообразное топливо.

Ископаемый уголь представляет собой остатки древнего растительного мира. Чем старше уголь, тем богаче он углеродом. Различают три главных вида ископаемых углей.

*Антрацит* — самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95% углерода.

*Каменный уголь* содержит 75—90% углерода. Из всех ископаемых углей находит самое широкое применение. Каменный уголь состоит главным образом из конденсированных ароматических структур, которые в антраците составляют до 100%.

*Бурый уголь* содержит 65—70% углерода. Как самый молодой из ископаемых углей, часто сохраняет следы структуры дерева, из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и высокой зольностью (от 7 до 38 %), поэтому используется только как местное топливо и как сырье для химической переработки.

Запасы угля на Земле на несколько порядков выше, чем нефти. Поэтому перспективно освоение способов переработки угля в жидкое и газообразное топливо. В частности, путем его гидрогенизации получают ценные виды жидкого топлива — бензин и керосин.

*Торф* — продукт первой стадии образования ископаемых углей. Он отлагается на дне болот из отмирающих частей болотных мхов. Содержание углерода в торфе составляет 55—60%. Главный недостаток торфа для топлива — высокая зольность. Он используется как местное топливо.

При сухой перегонке торфа получают некоторые ценные химические продукты, а также *торфяной кокс*, содержащий очень мало серы, что позволяет применять его для выплавки высококачественного чугуна.

*Дрова* занимают второстепенное место в общем балансе топлива. В последние годы их применение в промышленности непрерывно уменьшается.

*Нефть* как топливо получила широкое применение с тех пор, как в конце XIX века был изобретен двигатель внутреннего сгорания, работающий на продуктах переработки нефти.





Однако нефть — не только удобное и высококалорийное топливо, но и важнейший вид сырья для производства самых разнообразных химических продуктов (синтетических спиртов, моющих средств, каучукоподобных материалов, растворителей и др.). Широко используют в качестве сырья для химической промышленности также *попутные газы* нефтедобычи и газы нефтепереработки.

*Природный газ*, состоящий из метана и других предельных углеводородов, — весьма дешевое и удобное топливо.

Будучи прекрасным топливом, природный газ является в то же время исключительно ценным и экономически выгодным сырьем для промышленности органического синтеза.

Одинаковые количества топлива дают при сжигании различные количества теплоты. Поэтому для оценки качества топлива определяют его *теплотворную способность*, т. е. количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании 1 кг топлива. Приведем примерные значения удельной теплотворной способности (в кДж/кг) различных видов топлива:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Дерево сухое | 19000 | Древесный уголь | 34000 |
| Торф сухой | 23000 | Каменный уголь | 35000 |
| Бурый уголь | 28000 | Нефть | 44000 |
| Антрацит | 34000 | Природный газ | 50000 |

**36.1.1.** ***Газообразное топливо.*** По величине теплотворной способности все виды твердого топлива и нефть уступают природному газу. Высокая калорийность газообразного топлива обусловлена тем, что при его сгорании не затрачивается энергия на разрыв связей между атомами углерода, как в твердом топливе или в больших молекулах углеводородов нефти. Кроме того, газообразное топливо полностью смешивается с воздухом, так что при его сжигании требуется лишь очень небольшой избыток кислорода по сравнению с теоретической величиной. Это снижает потери теплоты на нагрев избытка кислорода (воздуха). Газ можно предварительно нагревать, благодаря чему повышается температура пламени. Его удобно транспортировать на большие расстояния, пользуясь газопроводами.

К важнейшим видам газообразного топлива относятся: природный газ, генераторные газы, коксовый газ.

*Природный газ.* Основным компонентом природного газа является метан. В природном газе также содержатся насыщенные углеводороды, содержащие 2—5 атомов углерода в молекуле. Газ широко используется в качестве топлива. По сравнению с бензином имеет ряд преимуществ: октановое число (см. разд. 36.1.2) его равно 100—105, в 2—10 раз меньше выбросы в атмосферу вредных продуктов сжигания. Однако применение газа требует его сжатия до давления 200—250 атм или сжижения, создания условий для хранения и транспортировки газа в таком состоянии.

*Генераторные газы* получают из твердого топлива путем частичного окисления содержащегося в нем углерода при высокой температуре. Этот процесс называется газификацией твердого топлива. Он осуществляется в специальных устройствах — газогенераторах, представляющих собой вертикальную шахту, в которую сверху загружают топливо, а снизу вдувают воздух, кислород, водяной пар или смеси этих веществ. В зависимости от состава вдуваемых газов различают воздушный, водяной, паровоздушный (смешанный) и другие генераторные газы.

*Воздушный газ* получают при вдувании воздуха. В нижней части генератора протекает реакция:

$$C_{(г)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \quad \Delta H = -393,5 \text{ кДж}.$$

Вследствие большого количества выделяющейся теплоты, температура достигает 1400—1600 °С, вышележащие слои угля раскаляются и уголь взаимодействует с $CO_2$:

$$C_{(к)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}, \quad \Delta H = +172 \text{ кДж}.$$

Получающийся газ в основном состоит из оксида углерода (II) и азота.

*Паровоздушный* (смешанный) газ получают при вдувании смеси воздуха с водяным паром. В этом случае одновременно с вышеприведенными реакциями происходит взаимодействие углерода с водяным паром:

$$C + H_2O = CO + H_2 .$$

Таким образом, в состав смешанного газа, кроме оксида углерода (II) и азота, входит водород, что повышает его теплотворную способность. Смешанный газ применяется в промышленности в качестве топлива. Он самый распространенный и дешевый из всех искусственных горючих газов.

*Водяной газ* получают при подаче на раскаленный уголь водяного пара. Газ содержит до 86% CO и $H_2$ и используется не в качестве горючего, а для синтеза химических продуктов.

*Коксовым газом* называется газ, получаемый нагреванием каменного угля до 900—1100 °С без доступа воздуха. Этот газ в чистом виде или в смеси с природным газом используется в качестве топлива для нагревания мартеновских печей, печей стекольной и керамической промышленности, а также в коммунальном хозяйстве. Кроме того, коксовый газ служит сырьем при синтезе химических продуктов.

Коксовый газ представляет собой смесь различных горючих газов. Состав его зависит от исходного материала, но в среднем выражается следующими числами [в % (об.)]:

| Водород | Метан | Другие углеводороды | Оксид углерода (II) | Бесполезные примеси ($CO_2$, $N_2$, $O_2$) |
|---|---|---|---|---|
| 59 | 25 | 3 | 6 | 7 |

*Подземная газификация угля.* Превращение угля в газообразное топливо может быть осуществлено путем газификации угля непосредственно в местах залегания (под землей). Впервые мысль о возможности такого процесса была высказана Менделеевым в 1888 г.

*Водород.* Идеальным топливом в экологическом отношении является водород, так как при его сгорании в среде кислорода образуется только вода. По удельной теплотворной способности (в 2,57 раза больше, чем у метана) водород превосходит все известные топлива. Сдерживают применение водорода в качестве топлива: необходимость использования в сжатом или жидком состоянии, исключительная способность водорода проникать через различные материалы и вызывать растрескивание сталей, что создает дополнительные требования к условиям его безопасного хранения, дороговизна получения водорода.

**36.1.2. *Жидкое топливо.*** Основным источником жидкого топлива является природное сырье — нефть. *Нефть* — темно-коричневое или зеленоватое, а также иногда белое масло[1]. Переработка добытой нефти заключается в ее перегонке с разделением на фракции, которые отличаются температурами кипения.

При *фракционной перегонке* нефть разделяют на отличающиеся по температурам кипения фракции («погоны») и получают следующие нефтепродукты:

а) *бензины* (темп. кип. 40—180 °С) содержат углеводороды от $C_5H_{12}$ до $C_{10}H_{22}$; при повторной перегонке из них могут быть выделены легкие нефтепродукты, кипящие в более узких пределах: *петролейный эфир* (40—70 °С), *авиационный бензин* (70—100 °С), *автомобильный бензин* (100—120 °С);

б) *керосины* (темп. кип. 180—270 °С) содержат углеводороды от $C_{10}H_{22}$ до $C_{16}H_{34}$;

в) *соляровые масла* (темп. кип. 270—360 °С) содержат смеси углеводородов от $C_{12}$ до $C_{20}$; из них получают смазочные масла и различные виды дизельного топлива;

г) *мазут* (нефтяные остатки — до 40—50% масс.) содержит еще более тяжелые (высшие) углеводороды; из мазута получают *тяжелые смазочные масла, вазелин, парафин.*

[1] Английское название нефти petroleum в переводе с лат. petra — камень и oleum — масло означает «масло из камня».



Жидкое топливо может быть получено различными процессами переработки углей. Также в качестве топлива стали применять метиловый, этиловый спирты, смеси различных спиртов.

*Бензин* — это смесь углеводородов, получаемых при прямой перегонке нефти с температурой кипения не выше 205 °С. Эксплуатация двигателя внутреннего сгорания автомобиля, работающего на бензине, в режиме повышенной нагрузки приводит к возникновению стука в его цилиндрах. Это связано с детонацией бензина. *Детонация* моторного топлива представляет собой чрезвычайно быстрое разложение (взрыв) углеводородов, которое происходит внезапно при сжатии горючей смеси в цилиндре двигателя. При ходе поршня цилиндра вниз диспергированный в воздухе бензин в виде тумана всасывается из карбюратора двигателя в цилиндр. При ходе поршня вверх смесь воздуха и бензина сжимается. Отношение первоначального объема к конечному называют *степенью сжатия.* Детонация не дает возможности достигнуть высокой степени сжатия горючей смеси, так как топливо самовоспламеняется раньше, чем поршень достигнет самой верхней точки цилиндра. Это ведет к излишнему расходу топлива и быстрому износу мотора. Детонационные свойства топлива зависят от строения углеродных цепей в молекулах углеводородов, входящих в его состав. Изомеры с сильно разветвленной цепью детонируют гораздо труднее, чем изомеры с неразветвленной цепью.

Антидетонационные свойства моторного топлива характеризуют так называемым *октановым числом* (о.ч.). В качестве стандартных образцов для определения октанового числа берут углеводород гептан $C_7H_{16}$ с неразветвленной цепью атомов, весьма легко детонирующий, и один из изомеров октана (изооктан), с разветвленной цепью атомов, мало склонный к детонации:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 ;$$

гептан

$$\begin{array}{ccccccccc} & & CH_3 & & & & CH_3 & & \\ & & | & & & & | & & \\ CH_3 & - & C & - & CH_2 & - & CH & - & CH_3 \\ & & | & & & & & & \\ & & CH_3 & & & & & & \end{array}$$

изооктан

Октановое число гептана принимается равным нулю, а изооктану приписывается о.ч. 100. Если о.ч. топлива равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом (при такой же степени сжатия), как смесь, состоящая из 80% изооктана и 20% гептана по объему. Для двигателей, работающих на бензине, чем выше октановое число, тем лучше.

Повышение октанового числа топлива достигается увеличением содержания в нем углеводородов с разветвленной цепью атомов и ароматических углеводородов, а также прибавлением *антидетонаторов*, обычно тетраэтилсвинца, небольшое количество которого значительно снижает детонацию (см. разд. 30.2.2). Современным антидетонатором, промышленное производство которого в мире быстро растет, является метил-трет-бутиловый эфир (см. разд. 29.11).

*Дизельное топливо.* Средние и тяжелые фракции прямой перегонки нефти (с температурой кипения от 270 до 400 °С) составляют топливо для высокооборотных дизельных двигателей.

В дизельных двигателях сжатию подвергается только воздух, температура которого при этом повышается до 300 °С и более. Топливо впрыскивается в камеру сгорания почти в самом конце хода сжатия и самовоспламеняется. Дизельное топливо не должно быть летучим, поэтому оно состоит из высококипящих фракций нефти (выше фракции керосина). Для дизельных двигателей более подходящим является не высокооктановое топливо, как для карбюраторных двигателей, а низкооктановое. Для характеристики способности дизельного топлива самовоспламеняться используется так называемое цетановое число. *Цетановое число* (ц.ч.) показывает, что данное топливо ведет себя так же, как и определенная смесь по объему углеводородов цетана (неразветвленный углеводород $C_{16}H_{34}$), для которого принято ц.ч.=100, и метилнафталина (ц.ч.= 0). Цетановое число для высокооборотных дизелей колеблется от 35 до 50.

*Мазут.* Для малооборотных дизелей топливом является разбавленный керосиново-газойлевыми фракциями мазут. Мазут — это остаток после отгона из нефти топливных фракций: лигроина, бензина, керосина и дизельного топлива. Мазут в своем составе содержит различные смолы, асфальтены (см. табл. 36.1), кокс и другие соединения. Мазут применяется также в качестве топлива для паровых котлов, промышленных печей, газовых турбин. Значительная часть мазута перерабатывается в более легкое моторное топливо, а также в масла и битум.

*Керосин.* В реактивных двигателях в качестве топлива используется керосиновая фракция нефти. Здесь исходят из того, чтобы топливо имело более высокую удельную теплотворную способность, полностью сгорало (было менее коптящим), не теряло своей текучести при низких температурах.

Поиски топлива с повышенной удельной теплотворной способностью привели к созданию бороводородного, металло-углеводородного и др. топлив. Металло-углеводородные топлива представляют собой суспензию магния, алюминия, бора (в сумме до 50% масс.) в обычном жидком топливе, производимом из нефти.

*Метанол.* Среди новых и перспективных видов топлива особое внимание привлекает метанол $CH_3OH$. Для его производства имеется хорошая сырьевая база, а сама технология его получения хорошо отработана в промышленном масштабе. По сравнению с бензином метанол имеет более высокие антидетонационные свойства и его применение позволяет увеличить мощность двигателя на 15%. К недостаткам применения метанола относятся: повышенный, по сравнению с бензином, расход, так как удельная теплотворная способность метанола меньше; повышенная, по сравнению с бензином, химическая активность; гигроскопичность и то, что метанол — сильнодействующий яд.

## 36.2. Смазочные материалы

Под *смазочным материалом* понимают материал, вводимый на поверхности трения для уменьшения силы трения и (или) интенсивности изнашивания. При этом под изнашиванием понимается процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и (или) накопления его остаточной деформации



при трении, проявляющейся в постепенном изменении размеров и формы тела. Изнашивание — вид механической коррозии. *Смазка* — действие смазочного материала, в результате которого между двумя поверхностями уменьшается сила трения и интенсивность изнашивания.

Действие смазки достигается тем, что внутреннее трение (между слоями смазки) в смазывающем материале существенно меньше, чем внешнее трение (трение поверхностей деталей) несмазанных деталей. Поэтому смазочный материал является важнейшим конструкционным элементом узла трения, во многом определяющий его надежность, долговечность и экономичность.

Влияние состава и строения различных материалов на трение, изнашивание и смазывание машин, а также превращения соединений в узлах трения изучает *трибохимия*. Название науки происходит от греческого слова «трибос» — трение.

**36.2.1. *Виды трения.*** Износ деталей возникает вследствие трения, действия больших нагрузок и высоких температур. На величину силы трения при жидкостной смазке большое влияние оказывает состояние слоя смазывающей жидкости между трущимися поверхностями деталей. В зависимости от толщины этого слоя различают три вида трения: жидкостное, граничное и сухое.

*Жидкостное* трение обеспечивается тогда, когда толщина слоя смазочного материала между трущимися поверхностями превышает их микронеровности, а поверхности при относительном перемещении не касаются друг друга (рис. 36.1, *а*).

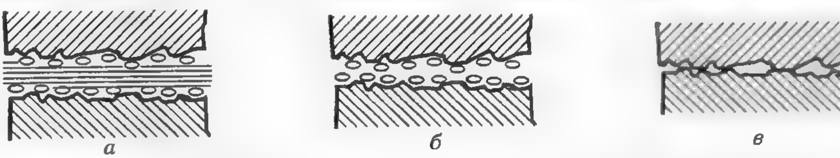



**Рис. 36.1. Виды трения:** *а* — жидкостное, *б* — граничное, *в* — сухое.

Сопротивление относительному перемещению твердых тел определяется только внутренним трением смазочного материала, его вязкостью. Коэффициент трения при жидкостном трении находится в пределах 0,002—0,01.

*Граничное* трение существует тогда, когда трущиеся детали разграничены лишь слоями масла, прилипшего к поверхности (рис. 36.1, *б*).

Коэффициент трения при граничном трении принимает значения 0,05—0,4. Граничные слои уменьшают потери на трение по нескольким причинам. Слои смазывающего материала выдерживают большие нагрузки и обеспечивают сдвиг по плоскости наилучшего скольжения, не разрушаясь. Активные компоненты смазывающего материала взаимодействуют с поверхностью пар трения. Происходит избирательное растворение некоторых составляющих поверхностного слоя металла и перенос его на другую поверхность, что также снижает трение.

*Сухое* трение возникает между соприкасающимися поверхностями в отсутствие масла (рис 36.1, *в*).

Коэффициент трения при сухом трении еще больше: 0,2—0,8.

Существуют и промежуточные виды трения: полусухое, полужидкостное. Все сильно нагруженные узлы трения в определенные моменты (при пуске и остановке, при низких скоростях относительного перемещения трущихся деталей, высоких нагрузках и температурах) работают в режиме граничной смазки. Трение при граничной смазке сопровождается изнашиванием сопряженных деталей.

Граничные слои уменьшают потери на трение потому, что они разделяют трущиеся поверхности на расстояния, превышающие радиус действия адгезионных сил. *Адгезия* — взаимодействие поверхностей двух разнородных контактирующих тел. Адгезия является синонимом русского слова «прилипание». При этом

появляется либо пленка жидкости, либо пленка–слой прилипших мелкодисперсных твердых частиц. Следует различать еще одно понятие — когезия. *Когезия* (сцепление) — взаимодействие между собой молекул либо материала пленки, либо самого твердого вещества. Когезионное взаимодействие в пленке противодействует разрушению материала самой пленки.

Адгезия и когезия — понятия, определяющие частные случаи межмолекулярных взаимодействий на границе жидкость — твердое тело, жидкость — жидкость, твердое тело — твердое тело. При этом межмолекулярные взаимодействия имеют универсальную (ван-дер-ваальсовы силы) и специфическую (донорно-акцепторное взаимодействие) природу.

Величина адгезии зависит не только от силы межмолекулярного взаимодействия, но и от числа контактов между пленкой и твердым телом на единице поверхности. Число таких контактов — связей зависит от строения и физического состояния пленки и поверхности. К числу влияющих параметров относится температура, а к числу свойств поверхности — ее шероховатость.

**36.2.2.** ***Классификация смазочных материалов.*** В зависимости от агрегатного состояния смазочного материала различают смазку твердофазную, жидкостную и газовую. Практически наиболее часто приходится иметь дело с *жидкостной* смазкой, когда смазывающий материал обладает (или в наибольшей степени приближается) физико-химическими свойствами жидкости, а также с *твердой* смазкой. Поэтому в технике смазочные материалы делят на масла, пластичные смазки, твердые смазки.

Из смазочных материалов наиболее часто применяются масла. *Маслами* называются смеси высокомолекулярных соединений, находящиеся в обычных условиях в жидком состоянии, и применяемые для смазки двигателей, передач, промышленного оборудования, приборов, для электроизоляционных целей, в качестве рабочих жидкостей в гидросистемах, в медицине, парфюмерии и др.

В зависимости от назначения выделяют масла моторные, трансмиссионные и осевые, индустриальные и приборные, цилиндровые и судовые, турбинные, компрессорные, электроизоляционные, гидравлические и вакуумные, технологические и др. Например, *моторные* масла — масла, используемые для смазки двигателей внутреннего сгорания. В зависимости от назначения эти масла делят на автомобильные, дизельные и авиационные. *Трансмиссионные* масла предназначены для смазки зубчатых передач в большинстве машин и механизмов и т. д.

В зависимости от способа получения различают масла нефтяные (минеральные) и масла синтетические. *Нефтяные* масла получают из нефти путем вакуумной перегонки, часть масел получают совместно с деструктивной переработкой и гидрированием нефти или угля. *Синтетические* масла получают из соответствующих мономеров с помощью реакций полимеризации или поликонденсации. Наиболее широко распространены следующие виды синтетических масел: углеводородные, сложные эфиры двухосновных кислот и многоатомных спиртов, полиалкиленгликоли, полиорганосилоксаны, фторуглеродные соединения.

*Углеводородные* синтетические масла получают полимеризацией низших алкенов — углеводородов, содержащих двойную связь (этилена, пропилена, бутиленов), в присутствии катализаторов ($H_2SO_4$, $BF_3$, $AlCl_3$):

$$n(CH_2{=\!=}CH-CH_3) \longrightarrow (-CH_2-CH(CH_3)-)_n\,.$$

*Сложные эфиры двухосновных кислот и многоатомных спиртов* получают реакцией этерификации в присутствии катализаторов:

$$HOOC(CH_2)_nCOOH + 2R(OH)_2 \longrightarrow (OH)ROOC(CH_2)_nCOOR(OH) + 2H_2O.$$



*Полиалкиленгликоли* получают из различных полигликолей и их эфиров различной степени полимеризации. Например, полиэтиленгликоли получают по реакции:

$$n(HOCH_2\,CH_2OH) \longrightarrow HOCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{n-1}OH + (n-1)H_2O\,.$$

*Полисилоксановые синтетические масла* часто называют полисиликоновыми жидкостями или силиконами. Их можно получить из дифункциональных и монофункциональных органохлорсиланов:

$$2R_3SiCl + nR_2SiCl_2 + (n+1)H_2O \longrightarrow R_3SiO(R_2SiO)_nSiR_3 + 2(n+1)HCl\,.$$

*Фторуглеродные синтетические масла* получают фторированием нефтепродуктов в присутствии катализаторов ($CoF_3$, $AgF$, $HgF_2$, $MnF_3$). Полимеризацией хлортрифторэтилена с последующим фторированием в присутствии $CoF_3$ получают хлорфторуглероды:

$$n(FClC{=\!=}CF_2) \longrightarrow (-C(FCl)-CF_2-)_n\,.$$

В отличие от минеральных масел синтетические масла имеют более однородный состав, определяемый набором исходных веществ и типом реакции получения.

*Нефтяные масла* имеют сложный химический состав и представляют собой смесь неразделяемых углеводородов. Чем выше плотность и вязкость масла, тем, обычно, сложнее его химический состав, так как с увеличением молекулярной массы углеводородов резко возрастает количество их изомеров. Приблизительно около 18—26% масла составляют насыщенные углеводороды с нормальной и, иногда, разветвленной цепью — парафины (алканы). Насыщенные углеводороды циклического строения с одним, двумя или тремя кольцами составляют 43—54%. Принято называть эти соединения, как продукты переработки нефти, алкилированными нафтенами или просто *нафтенами*. Алкилированные нафтеноароматические углеводороды, имеющие два, три или четыре кольца, составляют до 23%. Наконец, около 8% приходится на так называемые «асфальтовые» вещества, представляющие собой, в основном, ароматические соединения. В нефтяных маслах присутствуют соединения различных элементов: азота, кислорода, серы, металлов и др. Состав и примеры соединений, входящих в состав нефтяных масел, приведены в табл. 36.1.

Для улучшения эксплуатационных свойств нефтяных масел в них вводят различные добавки, называемые присадками. *Присадки* представляют собой поверхностно-активные и другие химические вещества. В ходе эксплуатации присадки разрушаются с выделением различных газов и низкомолекулярных соединений. В процессе окисления при эксплуатации и хранении в маслах образуются спирты и карбоновые кислоты: $R-OH$, $R-COOH$, где R — радикал парафина, циклоалкана, арена. Жирные кислоты — основная составная часть растительных и животных масел. Они обладают поверхностной активностью в силу своей биполярности и образуют прочные адсорбционные слои на поверхности металла. Биполярность карбоновой кислоты связана с наличием в ее составе полярной функциональной группы — карбоксила и неполярной — алкильной группы:

$$R-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

Такая биполярная молекула своей неполярной частью наиболее эффективно взаимодействует с малополярными веществами, а полярной — с

высокополярными. Полярная часть выступает как гидрофильный, а неполярная — как гидрофобный участок молекулы.

*Таблица 36.1. Состав нефтяных масел*

| Компонент | Насыщенные углеводороды — парафины | Алкилированные нафтены — циклопарафины | Алкилированные нафтено-ароматические углеводороды | Асфальтены |
|---|---|---|---|---|
| содержание, % масс. | 18—26 | 43—54 | до 23 | около 8 |
| классы соединений | алканы | циклоалканы | арены, органоциклоалканы | гетероатомные арены, ареноциклоалканы |
| примеры соединений | линейные цепи нормальной и разветвленной структуры | 1, 2, 3 — кольца | 2, 3, 4 — кольца | V, Ni, Co, Cr,... 3 и более колец |
| также содержатся N-, O-, S- и металлсодержащие производные данных углеводородов | | | | |

**36.2.3.** ***Физические свойства масел.*** Эксплуатационные свойства масел сильно зависят от их физико-химических свойств. К важнейшим физико-химическим свойствам масел относятся плотность, вязкость, температура застывания.

**Плотность.** Плотность вещества В — величина, равная отношению массы вещества к его объему:

$$\rho_в = m_в/V_в.$$

Все нефтяные масла имеют плотность меньше 1 г/см$^3$. В основном, ее значения находятся в интервале 0,88—0,92 г/см$^3$. Синтетические масла могут быть как легче воды, так и тяжелее. К первой группе синтетических масел относятся углеводородные масла, сложные эфиры двухосновных кислот и многоатомных спиртов ($\rho_в \simeq 0,91 \div 0,93$ г/см$^3$), полиорганосилоксановые масла ($\rho_в \simeq 0,95 \div 0,97$ г/см$^3$). Ко второй группе относятся полиалкиленгликолевые масла ($\rho_в \simeq 0,98 \div 1,10$ г/см$^3$), фторуглеродные масла ($\rho_в \simeq 1,96 \div 2,06$ г/см$^3$).

На плотность масел влияют многие факторы: состав и строение (степень полимеризации, молярная масса и структура элементарного звена полимера, наличие полярных групп, разветвленность полимерной цепи) макромолекул масла, температура, наличие примесей и др.

Величина плотности масел до известной степени характеризует состав и качество масла. Действительно, масло содержит парафины, нафтены и ароматические углеводороды, заметно отличающиеся друг от друга по плотности. Более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических углеводородов, а более низкое — на большее содержание предельных углеводородов.

При увеличении температуры плотность масла уменьшается. Это связано с увеличением кинетической энергии движения молекул и группировок, сегментов макромолекул масла. С повышением температуры под действием кинетической энергии движения частиц часть сил межмолекулярного взаимодействия разрывается, энергия сцепления между молекулами и макромолекулами уменьшается, они дальше располагаются друг от друга. В результате объем системы увеличивается, а ее плотность уменьшается. В узком интервале температур (обычно от 0 °С до 50 °С) приближенно считают, что изменение плотности прямо пропорционально изменению температуры:

$$\rho_в(T_2) = \rho_в(T_1) - \gamma(T_2 - T_1),$$



где $\rho_в(T_1)$ — значение плотности при температуре $T_1$, $\rho_в(T_2)$ — значение плотности при температуре $T_2$, $\gamma$ — температурный коэффициент (поправка). Температурный коэффициент плотности представляет собой изменение плотности масла при изменении температуры на 1 °С. Величина $\gamma$ с увеличением плотности выбранного масла уменьшается.

Плотность смеси жидкостей не является аддитивной величиной. Например, смешение бензола и гексана (элементарные звенья макромолекул масла включают в своем составе бензольное и циклогексановое кольца) сопровождается значительным увеличением объема. Смешение различных фракций нефти, резко отличающихся по плотности, сопровождается уменьшением объема. Причиной такого поведения является изменение при смешении вида и количества межмолекулярных сил взаимодействия.

Для грубых оценок плотности высоковязких масел пренебрегают неаддитивностью объемов жидкостей. Также это приближение используется при оценке плотности разбавленного каким-либо растворителем (например, керосином) масла или для определения плотности высоковязкого масла. В этом случае

$$V_{смеси} = V_1 + V_2 \simeq 2V,$$

где $V_{смеси}$ — объем смеси двух жидкостей, взятых в объемах $V_1 = V_2 = V$. Поскольку масса смеси ($m_{смеси}$) равна сумме масс компонентов $m_1$ и $m_2$, то

$$\rho_{смеси} = m_{смеси}/V_{смеси} \simeq (m_1 + m_2)/(2V) = (\rho_1 + \rho_2)/2.$$

Таким образом, плотность смеси равных объемов жидкостей очень приближенно может считаться равной полусумме плотностей обоих компонентов.

**Вязкость.** Вязкость играет решающую роль в обеспечении оптимальных режимов смазки, снижения трения и износа, а также в эффективном отводе тепла и уплотнении зазоров сопрягаемых деталей.

Вязкость — физико-химическая величина, характеризующая способность газов и жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Она определяется внутренним трением, возникающим между молекулами и слоями смазочного материала при их относительном перемещении под внешним воздействием. Количественными характеристиками вязкости являются динамическая, кинематическая и относительная (условная) вязкости.

*Динамическая вязкость* характеризует сопротивление, которое оказывает среда при перемещении двух ее слоев площадью 1 м$^2$, отстоящих друг от друга на расстоянии 1 м, под влиянием внешней силы в 1 Н при скорости перемещения 1 м/с. Обозначается динамическая вязкость символом $\eta$ и измеряется в [Па·с = Н·с·м$^{-2}$]. Внесистемной единицей динамической вязкости является *пуаз* [П = дин·с·см$^{-2}$ = г·см$^{-1}$·с$^{-1}$].

Справедливо соотношение: 1Па·с = 10П.

Динамическая вязкость воды при 20 °С: $\eta$ = 0,01 П = 1 сП (сантипуазу) = = 0,001 Па·с (миллипаскаль секунде). Для низкомолекулярных жидкостей $\eta = 0,01 \div 10$ Па·с, для растворов и расплавов полимеров $\eta$ достигает $1 \cdot 10^3$ Па·с, для каучуков, битумов, асфальтов — $100 \cdot 10^3$ Па·с.

Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью*:

$$\varphi = 1/\eta.$$

В технике часто используется понятие *кинематической вязкости*, равной отношению динамической вязкости к плотности среды при той же температуре:

$$\nu = \eta/\rho.$$

Размерность кинематической вязкости [м$^2$·с]. Внесистемная единица кинематической вязкости называется Стоксом [Ст = см$^2$·с].

*Относительная вязкость* — безразмерная величина, равная отношению динамической вязкости среды к значению динамической вязкости другой среды с известным значением $\eta$:

$$\eta_{1/2} = \eta_1/\eta_2.$$

Обычно в качестве жидкости с известным значением динамической вязкости принимают воду. Для масел относительную вязкость, измеренную иным образом, называют условной вязкостью. *Условная вязкость* — величина, показывающая, во сколько раз время истечения масла из вискозиметра (прибора для определения вязкости жидкостей) при температуре испытания больше времени истечения дистиллированной воды при 20 °C. Для перевода значений кинематической вязкости в условную, выраженную в градусах, используют специальные таблицы.

На вязкость масла сильно влияет содержание его отдельных компонентов и их строение. Так, при одинаковой конфигурации молекулы наличие нафтеновых колец повышает вязкость среды по сравнению со средой на основе молекул с бензольными кольцами.

Увеличение числа циклических группировок атомов в составе молекулы приводит к увеличению вязкости вещества. Также вязкость возрастает с увеличением числа боковых цепей в составе молекулы и их разветвленностью.

Зависимость вязкости от температуры имеет большое практическое значение, поскольку вязкость определяет гидродинамический режим смазки. Наиболее ценны те масла, для которых температурные изменения вязкости невелики. С повышением температуры вязкость масла уменьшается. Температурные зависимости вязкости масел подчиняются уравнению Аррениуса — Френкеля — Эйринга:

$$\nu = B \cdot \exp(E_\nu/RT),$$

где $E_\nu$ — энергия активации процесса вязкого течения; $B$ — постоянная.

Энергия активации процесса вязкого течения полиорганосилоксановых масел в 1,5—3 раза ниже, чем у минеральных.

От всех масел резко отличаются две группы синтетических масел: полиорганосилоксановые и фторуглеродные. Полиорганосилоксановые масла по вязкостно-температурным свойствам превосходят все известные масла и значительно лучше нефтяных масел. Их вязкость с изменением температуры от 100 °C до −34 °C увеличивается лишь в 14 раз, в то время как вязкость нефтяного масла возрастает в тысячи раз. Низкий температурный коэффициент изменения вязкости полиорганосилоксанов связан с особенностью их строения. При низких температурах макромолекулы органосилоксанового масла имеют преимущественно спиралеобразную конформацию, что приводит к небольшому числу межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами. При повышении температуры спирали разворачиваются, число межмолекулярных связей увеличивается, что приводит к определенной компенсации уменьшения вязкости, вызванного усилением теплового движения макромолекул и их сегментов. Фторуглеродные масла, наоборот, отличаются очень резким повышением вязкости с понижением температуры. Они имеют относительно высокие температуры застывания (не ниже −30 °C).

Плотность до некоторой степени является критерием для суждения о химическом составе нефтепродукта и его вязкости. Действительно, как уже упоминалось, нафтено-парафиновые компоненты имеют меньшую плотность, чем ароматические. Первым свойственна наиболее пологая температурная кривая вязкости, а вторым более крутая. Поэтому масло с наименьшей плотностью будет характеризоваться наиболее пологой кривой вязкости. Для синтетических



масел, масел — смесей различных масел и добавок (компаундированных) и для масел с присадками такая связь не всегда справедлива.

Вязкость смазочных материалов не является аддитивным свойством, поэтому вязкость смеси нельзя вычислять как среднеарифметическое. Практически для этих целей пользуются эмпирическими формулами, таблицами и номограммами.

**Температура застывания.** При достаточно низкой температуре масло вообще теряет подвижность. Эта температура называется ***температурой застывания масла.*** Для летних масел $t_{\text{заст.}} \simeq -15\,°\mathrm{C}$, для зимних — до −30 °C. Для специально подготовленных в целях всесезонной эксплуатации масел (загущенных) $t_{\text{заст.}} \simeq -40\,°\mathrm{C}$ и более. В связи с этим к маслам предъявляется такое важное требование, как их способность прокачиваться по системе маслоснабжения (***прокачиваемость***) при низких температурах. Смазочные масла не должны терять подвижности при температурах от −30 до −60 °C. В технических нормах это свойство масла контролируется определением его температуры застывания. Величина температуры застывания зависит от присутствия в маслах твердых парафинов ($C_{16}H_{34} \div C_{35}H_{72}$) и церезинов (разветвленных углеводородов с большой молекулярной массой). Увеличение их доли повышает температуру застывания масла.

**36.2.4. *Химические свойства масел.* Окисление масел.** Важной характеристикой масел является их устойчивость к окислению кислородом воздуха при повышенных температурах. В результате такого окисления образуются растворимые и нерастворимые в масле продукты окисления.

Исключительно стабильны в среде кислорода компоненты масла, содержащие ароматические кольца. С увеличением числа и длины боковых цепей стабильность ароматических углеводородов уменьшается. Стабильность также падает с увеличением доли нафтеновых углеводородов, длины и числа боковых цепей у них. Наличие только нафтеновых углеводородов, третичных атомов углерода, т. е. имеющих ковалентные связи с тремя другими атомами углерода в насыщенных углеводородных цепях, еще более снижает устойчивость масел к окислению. С увеличением молекулярной массы молекул нафтеновых компонентов масла стабильность масла в окислительной среде также уменьшается.

Сильнейшими катализаторами окисления масел являются железо, медь и их соединения. Поэтому в присутствии данных металлов окислительные процессы протекают более интенсивно.

*Радикальный механизм окисления масел.* Механизм окисления масел заключается в первоначальном образовании короткоживущих и высокореакционноспособных частиц — радикалов. Сам кислород является бирадикалом — на высших занятых электронами его молекулярных орбиталях располагаются два неспаренных электрона. В силу этого кислород является химически активным веществом. На начальной стадии он реагирует с углеводородом масла. Наиболее чувствительны при этом насыщенные углеводороды — алканы с третичным атомом углерода:

$$R_3CH + {}^\bullet OO^\bullet \longrightarrow R_3C^\bullet + {}^\bullet OOH.$$

При этом образуются два новых радикала. Далее цепная реакция распространяется путем взаимодействия одного радикала с другой молекулой кислорода:

$$R_3C^\bullet + {}^\bullet OO^\bullet \longrightarrow R_3COO^\bullet.$$

с образованием пероксидного соединения. Далее образуется гидропероксид углеводорода и регенерируется новый алкильный радикал по реакции:

$$R_3COO^\bullet + R_3CH \longrightarrow R_3COOH + R_3C^\bullet.$$

Частичное окисление основного компонента нефтяных масел-алканов циклической и ациклической структуры приводит также к образованию смеси высших карбоновых кислот, сильно увеличивающих коррозионную агрессивность масла по отношению к металлам:

$$RCH_2 — CH_2R' + O_2 \longrightarrow RC(O)OH + R'C(O)OH\,.$$

Неполное сгорание углеводородов ведет к образованию сажи:

$$C_nH_{2n+2} + O_2 \longrightarrow C + H_2O$$

и на ее основе — различных углеродистых отложений.

**Взаимодействие масел с металлами.** В технике, например в автомобиле, в контакте с маслами широко используются такие металлы как Al, Zn, Fe, Sn, Co, Ni, Pb, Cu, Ag и сплавы на их основе. Нефтяные масла содержат небольшое количество «нафтеновых кислот», представляющих собой циклопарафиновые одноосновные кислоты ряда $C_{14}$ — $C_{19}$ и содержащих в среднем 2—3 кольца. Кислоты также появляются в результате окисления масла. В маслах может содержаться сера, которая окисляется в сернистый ангидрид

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2\,.$$

Диоксид серы в присутствии влаги образует сернистую кислоту:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3\,.$$

Консистентные смазки представляют собой твердые и полутвердые гели *металлических мыл* (солей высших жирных кислот) в минеральном масле с некоторым количеством воды в качестве стабилизатора. Гидролиз таких солей приводит к образованию карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты и сернистая кислота окисляют металлы, находящиеся в ряду напряжений выше водорода

$$2RCOOH + Fe \longrightarrow (RCOO)_2Fe + H_2\,,$$

$$H_2SO_3 + Zn \longrightarrow ZnSO_3 + H_2\,.$$

Сернистая кислота способна реагировать и с малоактивными металлами за счет восстановления серы:

$$H_2SO_3 + Cu \longrightarrow CuSO_3 + S + H_2O\,.$$

Кислоты способны снимать оксидные пленки металлов, часто имеющиеся на поверхности металла:

$$FeO + RCOOH \longrightarrow (RCOO)_2Fe + H_2O\,,$$

$$CuO + H_2SO_3 \longrightarrow CuSO_3 + H_2O\,.$$

**Деполимеризация масел.** При достаточно высоких температурах масла способны разрушаться с образованием продуктов их деполимеризации. Энергия Гиббса образования парафиновых углеводородов при 298 К уже для гептана $C_7H_{16}$ и более тяжелых углеводородов становится положительной величиной, а при 500 К (227 °С) даже этан является термодинамически неустойчивым. Однако на практике разрыв углеродной цепи начинается при температурах $\sim 450$ °С. В условиях трения при локальных вспышках температур деполимеризация также становится возможной. В итоге образуются углеводороды более низкой молекулярной массы, которые не обеспечивают должной вязкости и улетучиваются. Потеря масла при этом получила название *угара* масла.

Для нафтеновых углеводородов при этом характерно деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей. Термическая устойчивость боковых парафиновых цепей значительно ниже устойчивости кольца, расщепление происходит главным образом посредине цепи.



Соединения алюминия, железа, цинка ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ и др.) оказывают каталитическое действие, и в результате скорость распада увеличивается в тысячи раз. При этом также протекает и дегидрирование углеводородов с образованием олефинов.

При эксплуатации масел интенсивно развиваются процессы окисления, полимеризации и поликонденсации, приводящие, в конечном итоге, к образованию смол. Усиливают смолообразование сернистые соединения, в частности, меркаптаны RSH. Способность масла под влиянием высоких температур разлагаться с образованием твердых осадков (кокса) называется *коксуемостью.* Она зависит от состава масла, степени его очистки, наличия присадок (чем больше присадок, тем выше коксуемость).

Синтетические углеводородные масла обычно отличаются слабой стабильностью к окислению, но имеют незначительную коксуемость. Поскольку при окислении углеводородных синтетических масел, как и при окислении нефтяных масел, образуются карбоновые кислоты и другие реакционно-способные соединения, то все окисленные масла агрессивны к металлам.

Масла на основе эфиров двухосновных кислот и эфиров многоатомных спиртов имеют малую летучесть, хорошие антиизносные свойства, незначительную коксуемость, стабильны к окислению при температурах до 175 °С и не агрессивны к металлам.

Полиметилфенилсилоксановые масла имеют значительную стабильность к окислению. Некоторые из них термостабильны до 300 °С и выше.

Чрезвычайно устойчивы к действию окислителей (кислорода, пероксида водорода, азотной кислоты, хлора и др.) фторуглеродные синтетические масла. Это связано с тем, что фтор, обрамляющий углеродную цепочку, в свободном состоянии является наиболее сильным из окислителей и его восстановленная форма в составе синтетического масла не может быть окислена каким-либо другим реагентом. Кроме того, атомы углерода и связи С — С экранированы (защищены) от реагентов атомами фтора так, что по пространственным причинам окислитель не может к ним приблизиться так, чтобы протекала реакция окисления углерода. Данные масла отличаются слабой и незначительной коксуемостью, инертностью к металлам.

**36.2.5.** ***Присадки.*** Физические и химические свойства нефтяных масел в ряде случаев не соответствуют жестким условиям эксплуатации двигателей и машин, для которых они предназначены. Это несоответствие вызвало поиски новых синтетических масел. Однако на современном этапе развития техники и промышленности в качестве смазочных материалов применяются и еще долго будут применяться нефтепродукты, а проблема их качества и соответствия условиям эксплуатации решается, главным образом, путем широкого использования присадок. ***Присадками*** называют вещества, добавляемые в минимальных количествах с целью значительного улучшения эксплуатационных свойств масел.

Присадки принято классифицировать по их назначению. Различают присадки к нефтяным маслам: загущающие, депрессорные, антиокислители, антикоррозионные, моюще-диспергирующие, антифрикционные, антиизносные, противозадирные, противопенные, многофункциональные.

**Загущающие присадки.** *Загущающими (вязкостными)* присадками (загустителями) называются вещества, которые при смешении с маловязкими маслами значительно увеличивают их вязкость при положительных температурах и не оказывают существенного влияния при отрицательных.

Присадками, способными повышать исходную вязкость масла и уменьшать скорость изменения вязкости с температурой, являются разнообразные

полимерные органические соединения. Наибольшее распространение получили полиизобутилены, их сополимеры.

Механизм действия вязкостных присадок связывается с тем, что нитевидные, волокнистые молекулы полимеров в растворенном состоянии в масле при низких температурах образуют клубки и незначительно влияют на вязкость масла. При повышении температуры, когда вязкость самого масла резко уменьшается, клубки загустителя из-за теплового движения разворачиваются в нити и волокна и тем самым увеличивают вязкость масла за счет увеличения числа межмолекулярных связей между молекулами присадки и масла.

**Депрессорные присадки.** Для понижения температуры застывания масла в него вводят депрессорные присадки (ДПП). Эффект достигается за счет снижения интенсивности образования кристаллов парафина при низких температурах. Частицы ДПП постоянно находятся во взвешенном тонкодисперсном состоянии и адсорбируются зародившимися, но еще небольшими по размерам кристаллами парафинов. В результате прекращается дальнейший рост кристаллов парафинов, а масло сохраняет подвижность.

Товарные депрессорные присадки при введении в масло (до 0,5% масс.) снижают температуру застывания масла на 17—24 °C.

В качестве ДПП применяют полиметакрилаты, алкилфенолы, производные нафталина и др.

**Антиокислители.** Антиокислители служат для повышения стабильности масел к окислению кислородом воздуха.

К одной группе антиокислителей относятся присадки, тормозящие образование активных радикалов в начальной стадии цепной реакции окисления (ингибиторы). К ним относятся алкилфенолы, амины, соединения серы и фосфора. Механизм их действия связан с тем, что они уничтожают пероксидные радикалы, являющиеся звеном цепной реакции окисления, за счет образования более устойчивых и не участвующих в реакции окисления молекул масла, других радикалов.

Другой механизм ингибирования реакции окисления молекул масла связывается с тем, что молекула присадки как бы «прилипает» к пероксидному радикалу и также выводит его из реакционной цепи превращений:

$$2ROO^{\bullet} + InH \longrightarrow ROO^{\bullet} \ldots InH + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOIn + ROOH.$$

Иные антиокислители не только подавляют образование радикалов, но и разлагают уже образовавшиеся пероксиды, не давая тем самым распространяться цепной реакции.

Третьи антиокислители пассивируют каталитическое влияние на процесс окисления металлов и их оксидов. Такие антиокислители образуют на поверхности металлов стойкие адсорбционные или химически связанные пленки.

Практика показывает, что применение антиокислителей не оказывает никакого эффекта на неочищенные масла. Содержащиеся в маслах асфальтовые и другие соединения парализуют действие даже самых сильных антиокислителей.

**Антикоррозионные присадки.** Механизм действия антикоррозионных присадок (АКП) заключается в создании на поверхности металла стойких защитных пленок, предохраняющих детали от коррозии. К числу АКП относятся серу- или фосфорсодержащие органические соединения. Например, в случае S-содержащих присадок, образуются тиокислоты или их соли, сульфиды металлов, комплексные соединения металла с присадкой. Диалкилтиофосфаты металлов (например, цинка) при окислении образуют плотные защитные пленки фосфатов железа и цинка.

Для уменьшения коррозионной активности масел, возникающей, главным образом, за счет наличия или образования в процессе эксплуатации различных



кислот, в масла вводят щелочные добавки. Щелочные добавки нейтрализуют кислоты и тем самым уменьшают коррозионное воздействие масла на пáры трения. К щелочным добавкам относятся алкиларилсульфонаты.

**Моюще-диспергирующие присадки.** Для снижения загрязнения деталей углеродистыми отложениями в масла вводят моюще-диспергирующие присадки (МДП). Моющее действие масел проявляется в препятствовании прилипанию загрязняющих примесей к поверхности деталей двигателя, а диспергирующее — в препятствовании укрупнению частиц загрязняющих примесей и удерживании их в состоянии устойчивой суспензии. Моющий эффект проявляется в результате адсорбции *мицелл* присадок на металлических поверхностях деталей и формирования на них или на границе твердое тело — масло двойного электрического слоя. Этот слой обладает экранирующим (отталкивающим) действием и препятствует образованию отложений. Стабилизирующая способность объясняется ориентацией молекул присадок вокруг продуктов загрязнения и созданием адсорбционных слоев на нерастворимых в масле частицах. Моюще-диспергирующие свойства являются основными в определении качества моторных масел и момент начала их снижения может служить сигналом для замены масла.

По своей природе МДП делятся на зольные и беззольные. К зольным относятся соли (сульфонаты, феноляты, салицилаты металлов) бария, кальция, магния. К беззольным относятся чисто органические соединения.

**Антифрикционные, антиизносные и антизадирные присадки.** Присадки, применяемые для улучшения одного из основных эксплуатационных свойств масел — смазочных, по характеру действия разделяются на антифрикционные, антиизносные и антизадирные.

*Антифрикционные присадки* (АФП) снижают и стабилизируют коэффициент трения, т. е. повышают маслянистость. В качестве антифрикционных присадок применяются вещества, обладающие поверхностной активностью: природные жиры, жирные кислоты, их эфиры и соли и др. Молекулы указанных веществ, адсорбируясь на поверхности металла, препятствуют непосредственному контакту трущихся поверхностей. Для повышения маслянистости и снижения коэффициента трения используют АФП поверхностно-активного характера, у которых должна быть длинная неразветвленная углеводородная цепь с активной концевой группой, отвечающей жирным кислотам и сложным эфирам. Молекулы такой АФП группируются на поверхности металла так, что полярная группа находится в контакте с металлом, а другие группы направлены наружу.

При этом предельная температура смазывающей способности определяется температурой десорбции ПАВ. Большинство таких смазок на основе ПАВ теряет эффективность при $\sim 200\,°C$.

Методом электронной дифракции установлено, что при трении кристаллическая структура поверхностного слоя металла превращается в аморфную.

В такой структуре появляются атомы и ионы металла менее прочно связанные с остальной частью кристаллической решетки. Это значит, что они могут более активно вступать в химическое взаимодействие с присадками к маслам. В силу электронной природы частиц металла на поверхности, металл может реагировать и с окисляющими группами (за счет атомов металла) и с восстанавливающими группами (за счет подвижных ионов металла), входящими в состав присадок. Протекающая при этом в начальной стадии хемосорбция присадок приводит к образованию новых химических связей между металлом и составляющими частями присадок.

Использование АФП позволяет снизить расход топлива двигателей на 3–5%, уменьшить износ высоконагруженных пар трения (например, механизма

газораспределения) в 1,3—1,5 раза. В качестве АФП известны малорастворимые молибденорганические соединения, дитиофосфаты молибдена, дисульфид молибдена и триоксид молибдена. Используются присадки на основе графита, меди, никеля, кобальта.

*Антиизносные присадки* (АИП) предотвращают интенсивный износ трущихся поверхностей при нормальных режимах трения без заедания. При умеренных нагрузках и температурах в качестве АИП могут служить многие ПАВ. Однако при трении, соприкасающиеся поверхности значительно нагреваются и адсорбционная способность смазки уменьшается. Поэтому в качестве АИП применяют лишь те ПАВ, которые при повышении температуры способны реагировать с поверхностями металла и образовывать пленки, препятствующие схватыванию поверхностей. Такими веществами являются некоторые соединения, содержащие серу, а также эфиры кислот фосфора.

Широкое распространение в качестве АИП получили серосодержащие присадки. В основе их антиизносного влияния лежит выделение элементарной серы при локальных повышениях температуры в области граничного трения и химическая реакция серы с металлом поверхности трения:

$$RSSR \longrightarrow RSR + S\,,$$

$$Fe + S \longrightarrow FeS\,.$$

Также не исключается и другой путь образования сульфида железа:

$$RSSR + Fe \longrightarrow Fe(SR)_2\,,$$

$$Fe(SR)_2 \longrightarrow FeS + RSR\,.$$

По антиизносным свойствам серосодержащие присадки располагаются в ряд:

| RSR | RSSR | R–S(=O)–R | R–S(=O)(=O)–R |
|---|---|---|---|
| сульфиды | дисульфиды | сульфоксиды | сульфоны |

⟶

увеличение полярности молекул
увеличение антиизносных свойств

Фосфорсодержащие антиизносные присадки обладают нужными эксплуатационными свойствами при невысоких температурах и умеренных режимах трения.

В качестве антиизносных присадок к смазочным маслам применяются твердые высокодисперсные добавки, содержащие дисульфид молибдена, графит и др. В отличие от присадок, которые при введении масла образуют коллоидные растворы, эти добавки в маслах не растворяются, а образуют твердую фазу.

Дисульфид молибдена благодаря высокой смазочной способности, хорошей адгезии к металлу и высокой эффективности при малых концентрациях используется в виде дисперсии в масле в современных дизелях для смазки коренных подшипников коленчатого вала, цилиндров двигателя, трансмиссий автомобиля, а также для улучшения приработки деталей и предотвращения перегрева подшипников. Введение 1—3% масс. дисульфида молибдена в базовое масло способствует повышению мощности двигателя, уменьшению лакообразования и осадкообразования масла. При этом расход масла снижается на 30%, а топлива на 5—6%, значительно повышается срок службы двигателей внутреннего сгорания. Дисульфид молибдена устойчив при более высоких температурах, чем обычные антиизносные присадки и это составляет его существенное преимущество. Однако не всегда применение в маслах дисульфида молибдена приводит к положительным результатам. Его положительное влияние проявляется только в неполярных средах. Полярные среды препятствуют контакту дисульфида молибдена с металлом и резко снижают эффективность действия присадки.



*Антизадирные* присадки (АЗП) способствуют образованию пленок, повышающих критическую нагрузку, снижающих интенсивный износ и в значительной степени предотвращающих заедание при сверхвысоких нагрузках. Действие АЗП заключается в химическом взаимодействии продуктов их разложения с металлом при высоких температурах трения. В результате образуются соединения с металлом, имеющие меньшее сопротивление срезу и более низкую температуру плавления, чем чистые металлы, вследствие чего предотвращается заедание и схватывание соприкасающихся поверхностей. В большинстве АЗП содержатся сера, фосфор, хлор, а также свинец, сера, молибден в сочетании с серой или фосфором. Наиболее сильные АЗП содержат серу и фосфор, хлор и фосфор, серу и хлор или все три элемента одновременно.

Сера при нормальных условиях со многими металлами реагирует слабо. Сульфиды образуются, в основном, при 200 °C, причем их действие усиливается с повышением температуры трущихся поверхностей, поэтому антизадирный эффект серосодержащих присадок может проявляться только при высоких температурах. На черные металлы сера не оказывает заметного действия, но по отношению к цветным металлам, в частности, к меди и ее сплавам, сера проявляет большую активность. Поэтому присадки со слабосвязанной серой, а тем более содержащаяся в масле свободная сера, могут вызвать коррозию меди и ее сплавов, образуя на поверхности металла черную пленку. Вообще, присадки, содержащие серу, обладают сильным антизадирным действием и образуют на поверхности трения пленки сульфидов, отличающиеся высокой прочностью и твердостью.

Очень многие серосодержащие соединения ускоряют приработку трущихся деталей. Механизм ускорения приработки трущихся деталей присадками со слабосвязанной серой объясняют легкостью выделения серы и ее взаимодействием с металлами с образованием сульфидов ($FeS$, $Fe_2S_3$ и др.). Толстые пленки сульфида железа в виде мягкого рыхлого слоя не только обеспечивают антизадирный эффект, но и предотвращают обширные изменения металла. Антизадирный эффект присадок связан с их термической стабильностью: чем ниже термическая стабильность присадок, тем выше их антизадирные свойства. Сульфидные пленки стабильны до 200 °C.

Хлорсодержащие соединения при трении образуют пленки хлорида железа в результате взаимодействия с металлом этих веществ или хлорида водорода, выделяющегося при разложении хлорпроизводных в условиях трения. Пленки хлоридов железа обладают пластинчатой структурой, они сохраняются до температуры порядка 300 °C, поэтому в тяжелонагруженных парах трения они снижают трение в большей степени, чем сульфидные пленки. Однако по антизадирным свойствам они уступают серосодержащим присадкам. Пленки хлоридов железа эффективны только при отсутствии влаги, так как уже в присутствии следов воды хлориды гидролизуются, что приводит к уменьшению смазывающих свойств и к увеличению коррозии за счет образования соляной кислоты.

**Антипенные присадки (АПП).** Пенообразование уменьшает теплообмен и смазку. Действие АПП основано на снижении прочности поверхностных масляных пленок из-за адсорбции на них молекул присадок, которые относительно плохо растворяются в маслах и находятся в основном на поверхности раздела фаз воздух—масло, увеличивая тем самым скорость разрушения пены. Образование барьера из полимерных АПП создает определенные трудности для прохождения кислорода в глубь масла и повышает тем самым стойкость масла

к окислению. Пенообразование уменьшается с повышением температуры масла, так как вязкость масла при этом снижается и стойкость пены падает.

В качестве АПП используют полиорганосилоксаны. К сожалению, при сгорании полиорганосилоксанов образуется абразивный диоксид кремния:

$$[(CH_3)_2SiO]_n + 4nO_2 = nSiO_2 + 2nCO_2 + 3nH_2O\,,$$

который может резко увеличить износ деталей, поэтому концентрация АПП должна быть минимальной, около 0,002—0,005% масс.

**36.2.6.** ***Пластичные и твердые смазки.*** По объему производства и потребления пластичные и твердые смазки существенно уступают маслам, но число механизмов, узлов и деталей, смазываемых пластичными смазками, значительно больше. *Пластичной смазкой* называют смазочный материал, который при 15 °С находится в вязко-текучем состоянии, похож на мазь. Пластичные смазки по свойствам занимают промежуточное положение между маслами и твердыми смазками. Они сочетают свойства твердого тела и жидкости, что связано с их строением. Грубой моделью пластичной смазки может служить пропитанная маслом вата. Наличие структурного каркаса придает смазке свойства твердого тела. Под действием собственного веса каркас не разрушается. После снятия нагрузки течение смазки прекращается.

В качестве загустителей (веществ, из которых образованы твердые частицы дисперсной фазы) используют мыла, парафин, пигменты и др. Содержание загустителя составляет от 5 до 30 % масс. Основные эксплуатационные свойства определяются именно загустителем, поэтому смазки называют по типу загустителя. Наибольшее распространение получили мыльные смазки, т. е. загущенные солями жирных кислот. При производстве смазок мыла получают нейтрализацией высших жирных кислот гидроксидами металлов.

$$RCOOH + Me(OH)_n = (RCOO)_nMe + nH_2O\,.$$

Наиболее широкое распространение получили кальциевые, литиевые, натриевые, бариевые, алюминиевые смазки, загущенные мылами соответствующих металлов.

Соединения, применяемые в качестве *твердых* смазок, относятся к классу сильно анизотропных соединений со слоистой кристаллической решеткой. Кристаллические решетки у них имеет различную прочность межатомных связей в различных направлениях. Различие прочности обусловлено как разницей в межатомных расстояниях, так и разной природой сил взаимодействия между атомами в слоях и между слоями. Например, в кристаллической решетке дисульфида молибдена между атомами серы в параллельных слоях действуют ван-дер-ваальсовы силы, а между атомами серы и молибдена — гораздо более прочные ковалентные силы. Поэтому под действием внешних сил происходит скольжение плоскостей, что в значительной степени и обеспечивает эффективное смазывание.

Применение находят твердые смазочные материалы на основе дисульфида молибдена, графита, графитоподобного нитрида бора, оксидов, солей кадмия, свинца, а также полимерные материалы. Применение твердых смазок существенно повышает эффективность действия традиционных смазок (масел, пластичных смазок). При этом увеличивается ресурс узлов трения, снижается вероятность задира высоконагруженных деталей в условиях масляного голодания.

Высокие антифрикционные свойства твердых смазок на основе $MoS_2$ обусловлены тем, что трущиеся пары, покрытые прочной и надежной пленкой дисульфида молибдена, изолируются друг от друга, как при жидкой смазке. Эти пленки прочно сцепляются с деталями, устойчивы к контактным нагрузкам,



имеют большие сопротивления разрыву и легко поддаются деформации. Коэффициент трения твердых смазочных материалов на основе $MoS_2$ уменьшается с повышением нагрузки и температуры. Пленки обладают высокой термической и химической стабильностью, они сочетаются со всеми видами смазок и нетоксичны.

Ресурс деталей механизма газораспределения, крестовин, шлицевых соединений карданов, шарниров рулевого механизма, шестерней, валов коробок передач, юбок поршней и т. д. при использовании твердых смазочных покрытий на основе $MoS_2$ повышается на 30—50% и более. При нанесении на металл дисперсии $MoS_2$ в органической смоле со специальным растворителем образуется сухая пленка, обладающая хорошим сцеплением, антизадирными и антифрикционными свойствами. Покрытия выдерживают высокие нагрузки, температуру до 380 °С, имеют длительный срок службы, отличаются хорошей коррозионной стойкостью. Рекомендуемая толщина пленки 5—15 мкм.

Все более широкое применение находят твердые смазочные полимерные материалы на основе тетрафторэтилена. Политетрафторэтилен добавляют в горячее свежее масло работающего двигателя в соотношении 1/5. При этом образуется суспензия, которая со временем при эксплуатации обволакивает все детали двигателя, проникает в микронеровности и образует прочно сцепляющееся полимерное покрытие. Обычно толщина пленочного покрытия 1—2 мкм. Пленка не разрушается от воздействия химических реактивов, не растворяется в масле и бензине. Полимерная пленка снижает трение (до 10%), понижает температуру деталей и масла. Она оказывает уплотняющее действие, что обеспечивает повышение мощности и снижение расхода топлива (на 5—7%). Износ деталей снижается на 15—20%.

**36.2.7.** ***Антифрикционные свойства металлополимерных систем.*** Как уже отмечалось, некоторые полимерные материалы (полиамиды, фторопласт) сами по себе имеют хорошие антифрикционные свойства, при этом выдерживают нагрузки, близкие к допустимым нагрузкам для цветных металлов. Поэтому полиамиды используются для изготовления деталей зацепления: зубчатых и червячных колес, звездочек, храповиков.

Однако применение полимеров при эксплуатации узлов трения не ограничивается примерами, подобными вышеупомянутым для полиамидов.

Полимеры, как мы уже видели, представляют новые виды масел — синтетические масла, часть полимеров являются присадками или дисперсиями в минеральных маслах.

Полимеры могут служить для снижения коэффициента трения и благодаря другому своему уникальному свойству.

Полимерам свойственен эффект — *растворение металлов расплавами полимеров*. Выяснилось, что расплавы некоторых полимеров могут растворять поверхностные слои металлов. Иногда даже возможно полное растворение металла расплавом полимера. Способностью растворять металлы обладают расплавы полиэтилена, поликапроамида и др.

При этом существуют как «охотно взаимодействующие пары» металл—полимер, так и «безразличные друг к другу». Например, расплав полиэтилена растворяет Pb, Zn, Fe, но не растворяет Al и Au. При контакте расплава полимера со сплавами металлов, компоненты которых обладают различной способностью к растворению, происходит изменение химического состава и структуры поверхности сплава за счет искусственного обогащения нерастворимыми компонентами.

Важно, что явление растворения металла расплавом полимера проявляется и при трении металла о полимер. Локальные вспышки температур при трении металла о полимер в местах их фактического контакта достаточно высоки.

Поэтому при трении, например полимера пентапласта о латунь, поверхность последней обогащается медью вследствие растворения цинка. (Пентапласт — полимер, получающийся из 3,3, бис-(хлорметил)оксициклобутана

```
HO — CH — CH2
     |    |
     CH2 — C — CH2Cl
          |
          CH2Cl
```

). Тонкая пленка чистой меди обладает хорошими антифрикционными свойствами, обеспечивая снижение трения и увеличение износостойкости.

**Термоактивационный эффект.** *Термоактивационный эффект* в узлах трения металлополимерных систем также может служить для понижения трения. Суть его заключается в том, что поверхностный слой полимера наполняют металлосодержащими веществами — солями муравьиной или щавелевой кислот. При повышенных температурах эти соли способны разлагаться с выделением чистого пластичного металла.

Термоактивационный эффект проявляется при резком возрастании температуры в зоне трения, снижая тепловую напряженность узла и предотвращая за счет появления промежуточной легкоподвижной пленки пластичного металла, заедание узла трения и связанные с этим аварии и остановки оборудования.

**Эффект безызносности.** *Эффект безызносности* состоит в том, что при трении стали о медь или медьсодержащий сплав (бронза, латунь) и смазывании составами, содержащими ПАВ с восстановителями, на трущихся поверхностях образуются пленки чистой меди, атомы и частицы которой не уносятся из зоны контакта, а переходят с одной поверхности трения на другую. В результате удалось снизить износ металлополимерных систем в десятки раз простым приемом: наполнением полимера окидом меди (I) $Cu_2O$, который вследствие механохимических процессов в зоне трения восстанавливается до чистой меди.

**Явление трибополимеризации.** В металлополимерных узлах трения на рабочих поверхностях наблюдаются «вспышки» температур, высокие удельные нагрузки, разрушение полимера под действием механических нагрузок и высоких температур с образованием высокоактивных обрывков макромолекул — свободных радикалов. Все это создает условия, благоприятствующие протеканию реакций полимеризации. Протекание таких реакций в вышеописанных условиях и называется *трибополимеризацией*. Трибополимеризацией можно управлять, вводя в зону трения вещества, способные химически взаимодействовать с материалом поверхностей трения. Причем можно как снижать, так и повышать коэффициент трения. Например, при трении стали о поликапроамид (поликапроамид $(—NH—(CH_2)_5—CO—)_n$) в присутствии малеинового ангидрида

(малеиновый ангидрид

```
CH2 — CO
|        \
|         O
|        /
CH2 — CO
```

) коэффициент трения возрастает в 1,5—2 раза, а в среде мономера $\varepsilon$-капролактама ($\varepsilon$-капролактам

```
OC — (— CH2 —)5 — NH
|__________________|
```

) — во столько же раз снижается. В первом случае на рабочей поверхности появляются новые функциональные группы, повышающие адгезионное взаимодействие, во втором — взаимодействие уменьшается, так как полярные группы блокируются молекулами мономера. С точки зрения теории межмолекулярных взаимодействий в первом случае увеличивается количество и интенсивность взаимодействия органической фазы с поверхностью.

Глава 37

# ОБРАБОТКА ВОДЫ

## 37.1. Выделение элементов и их соединений из состава морской воды

Большая часть воды на Земле приходится на морскую воду — воду морей и океанов (97,2%), часть воды сосредоточена в полярных льдах ($\simeq 2,1\%$), вода рек, озер и грунтовая вода составляет около 0,6%, соленая вода скважин и солончаковая вода — около 0,1%. В морской воде в растворенном состоянии содержатся соединения многих элементов, наибольшие количества приходятся на Cl, Na, Mg, S, Ca, K, C, Br, B, Sr, F, N, Li, Rb, P, I, Fe, Zn, Mo. Масса этих элементов, содержащаяся в морской воде, огромна, так как объем мирового океана составляет $1,35 \cdot 10^{12}$ м$^3$. В каждом кг морской воды содержится более 19 г хлора, более 1 г магния и т. д., в среднем — 35 г различных солей.

Однако извлечение веществ из морской воды в промышленных масштабах, из-за высокой стоимости выделения, пока налажено для хлорида натрия, брома и магния.

Для извлечения хлорида натрия воду фильтруют и испаряют до тех пор, пока раствор не станет насыщенным, после чего соль начинает выкристаллизовываться.

Бром, главным образом, получается из морской воды и буровых вод. Для этого в подкисленной серной кислотой воде барботируют (диспергируют продуванием) газообразный хлор. В результате протекающей окислительно-восстановительной реакции

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-.$$

выделяется бром, который переходит из воды в воздух в специальных башнях. В них вода и воздух направляются противотоком: вода сверху, воздух снизу. Обогащенный бромом воздух обрабатывают диоксидом серы:

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4\,.$$

Из образовавшегося раствора бром снова выделяют с помощью газообразного хлора, выделившийся бром снова отделяют, продувая воздух. Наконец, из воздуха бром отделяют пропусканием смеси через холодильник, где конденсируется бром ($t_{кип} = 59\,°C$).

Магний осаждают из морской воды с помощью негашеной извести:

$$Mg^{2+} + CaO + H_2O = Mg(OH)_2 + Ca^{2+}.$$

Образовавшийся осадок гидроксида магния отфильтровывают и затем растворяют в смеси растворов соляной и серной кислот. Отфильтровав раствор, содержащий ионы магния, от образовавшихся осадков сульфата кальция и хлорида натрия его концентрируют в испарителе. В конечном итоге получают закристаллизовавшийся хлорид магния.

## 37.2. Жесткость воды

Ввиду широкой распространенности кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната $Ca(HCO_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется *жесткой водой* в противоположность *мягкой воде*, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее *общей* жесткостью. Она подразделяется на *карбонатную* и *некарбонатную* жесткость. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, вторая — присутствием солей сильных кислот — сульфатов или хлоридов кальция и магния. При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий главным образом из $CaCO_3$, и одновременно выделяется $CO_2$. Оба эти вещества появляются вследствие разложения гидрокарбоната кальция:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O\,.$$

Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной* жесткостью. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется *постоянной* жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л $Ca^{2+}$ или 12,16 мг/л $Mg^{2+}$.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка). В табл. 37.1 приведены величины жесткости воды некоторых рек России в летний период.

*Таблица 37.1. Жесткость воды некоторых рек России*

| Река | Пункт | Жесткость воды, ммоль экв./л | | |
|---|---|---|---|---|
| | | общая | карбонатная | некарбонатная |
| Волга | г. Вольск | 5,9 | 3,5 | 2,4 |
| Дон | ст. Аксакайская | 5,6 | 4,3 | 1,3 |
| Енисей | г. Красноярск | 1,3 | 1,2 | 0,1 |
| Москва | с. Татарово | 4,2 | 4,1 | 0,1 |
| Нева | с. Ивановское | 0,5 | 0,5 | 0 |

Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 ммоль экв./л. Среднее значение жесткости воды мирового океана 130,5 ммоль экв./л (в том числе на $Ca^{2+}$ приходится 22,5 ммоль экв/л, на $Mg^{2+}$ — 108 ммоль экв./л).

По значению жесткости воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль экв./л), средней жесткости (4—8 ммоль экв./л), жесткую (8—12 ммоль экв./л) и очень жесткую (более 12 ммоль экв./л).

Жесткость воды может быть рассчитана по формуле:

$$ж = 1000 \cdot m_B / [M_{эк}(B) \cdot V]\,,$$

где $m_B$ — масса растворенного вещества (г); $M_{эк}(B)$ — молярная масса эквивалентов вещества (г/моль); $V$ — объем воды (л).

Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются



плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя в 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипятильных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой — переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:

$$\underset{\text{стеарат натрия}}{2C_{17}H_{35}COONa} + CaSO_4 = \underset{\text{стеарат кальция}}{(C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow} + Na_2SO_4\,.$$

Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении.

Приведенные выше примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для технических целей, солей кальция и магния. Удаление этих солей, называемое *водоумягчением*, входит в систему *водоподготовки* — обработки природной воды, используемой для питания паровых котлов и для различных технологических процессов.

В ходе водоподготовки вода освобождается от грубодисперсных и коллоидных примесей и от растворенных веществ. Взвешенные и коллоидные примеси удаляют коагуляцией их добавляемыми к воде солями (обычно $Al_2(SO_4)_3$) с последующей фильтрацией.

Для водоумягчения применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем — введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow\,,$$

в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок (также в виде $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$) переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости методом ионного обмена (см. разд. 10.6) или *катионирования* воду пропускают через слой катионита. При этом катионы $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$, находящиеся в воде, обмениваются на катионы $Na^+$, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$, но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (H-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (OH-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее *обессоливанием*.

Когда процесс ионного обмена доходит до равновесия, ионит перестает работать — утрачивает способность умягчать воду. Однако любой ионит легко подвергается регенерации. Для этого через катионит пропускают концентрированный раствор NaCl ($Na_2SO_4$) или HCl ($H_2SO_4$). При этом ионы $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ выходят в раствор, а катионит вновь насыщается ионами $Na^+$ или $H^+$. Для регенерации анионита его обрабатывают раствором щелочи или соды (последний, вследствие гидролиза карбонатного иона, также имеет щелочную реакцию). В результате поглощенные анионы вытесняются в раствор, а анионит вновь насыщается ионами $OH^-$.

Для умягчения воды применяются также методы, основанные на физических явлениях. К ним относятся метод электродиализа, магнитно-ионизационный метод, магнитная обработка, ультразвуковая обработка.

*Метод электродиализа* основан на явлении направленного движения ионов электролита к электродам, подключенным к сети постоянного тока. Таким образом, ионы металлов, обуславливающие жесткость воды, задерживаются у электродов и отделяются от воды, выходящей из аппарата водоочистки.

*Магнитно-ионизационный метод* так же, как и метод электродиализа, использует явление направленного движения ионов, но уже под действием магнитного поля. Для увеличения в воде количества ионов ее предварительно облучают ионизирующим излучением.

*Магнитная обработка воды* заключается в пропускании воды через систему магнитных полей противоположной направленности. В результате этого происходит уменьшение степени гидратации растворенных веществ и их объединение в более крупные частицы, которые выпадают в осадок.

*Ультразвуковая обработка воды* так же, как и магнитная, приводит к образованию более крупных частиц растворенных веществ с образованием осадка.

Глава 38

# ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

## 38.1. Электролиз в промышленности

Важнейшее применение электролиз находит в металлургической. химической промышленности и в гальванотехнике.

В химической промышленности методом электролиза получают различные продукты; к числу их относятся фтор, хлор, едкий натр, водород высокой степени чистоты, многие окислители, в частности пероксид водорода, пероксодисерную кислоту. Развивается электросинтез органических соединений.

В металлургической промышленности электролизом расплавленных соединений и водных растворов получают металлы (Cu, Bi, Sn, Pb, Ni, Cd. Zn), а также производят электролитическое рафинирование — очистку металлов от вредных примесей и извлечение ценных компонентов.

Электролизом расплавов получают металлы, имеющие сильно отрицательные электродные потенциалы, и некоторые их сплавы.

При высокой температуре электролит и продукты электролиза могут вступать во взаимодействие друг с другом, с воздухом, а также с материалами электродов и электролизера. В результате этого простая, в принципе, схема электролиза усложняется.

Электролитом обычно служат не индивидуальные расплавленные соединения, а их смеси. Важнейшим преимуществом смесей является их относительная легкоплавкость, позволяющая проводить электролиз при более низкой температуре.

В настоящее время электролизом расплавов получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций. Электролизом расплавленных сред получают некоторые тугоплавкие металлы.

Рассмотрим процесс получения алюминия. Получение алюминия — сложный процесс, сопряженный с большими трудностями. Основное исходное вещество — оксид алюминия — не проводит электрический ток и имеет очень высокую температуру плавления (около 2050 °C). Поэтому электролизу подвергают расплавленную смесь криолит[1] $Na[AlF_6]$ и оксида алюминия. Смесь, содержащая около 10% (масс.) $Al_2O_3$, плавится при 960 °C и обладает электрической проводимостью, плотностью и вязкостью, наиболее благоприятствующими проведению процесса. Для дополнительного улучшения этих характеристик в состав смеси вводят добавки $AlF_3$, $CaF_2$ и $MgF_2$. Благодаря этому проведение электролиза оказывается возможным при 950 °C.

Электролизер для выплавки алюминия представляет собой железный кожух, выложенный изнутри огнеупорным кирпичом. Его дно (под), собранное из блоков спрессованного угля, служит катодом. Аноды (один или несколько)

[1] Месторождения криолита, этого очень важного для алюминиевой промышленности минерала, встречаются крайне редко. Поэтому обычно криолит получают искусственно — взаимодействием гидроксида алюминия с плавиковой кислотой и последующей нейтрализацией кислого раствора содой.

располагаются сверху: это — алюминиевые каркасы, заполненные угольными брикетами. На современных заводах электролизеры устанавливают сериями; каждая серия состоит из 150 и большего числа электролизеров.

При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде — кислород. Алюминий, обладающий большей плотностью, чем исходный расплав, собирается на дне электролизера; отсюда его периодически выпускают. По мере выделения металла, в расплав добавляют новые порции оксида алюминия. Выделяющийся при электролизе кислород взаимодействует с углеродом анода, который выгорает, образуя $CO$ и $CO_2$.

Для получения калия, бария, рубидия и цезия электролиз расплавов практически не применяется из-за высокой химической активности этих металлов и большой их растворимости в расплавленных солях. Метод электролиза широко используется для получения гидроксидов щелочных элементов. Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия с целью получения гидроксида натрия. В ходе электролиза на катоде разряжаются ионы водорода и одновременно вблизи катода накапливаются ионы натрия и гидроксид-ионы, т. е. получается гидроксид натрия; на аноде выделяется хлор. Очень важно, чтобы продукты электролиза не смешивались, так как гидроксид натрия легко взаимодействует с хлором; в результате образуются хлорид и гипохлорит натрия:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O\,.$$

Для того чтобы воспрепятствовать проникновению хлора в раствор гидроксида натрия, чаще всего применяют диафрагменный способ, при котором анодное и катодное пространства отделены друг от друга перегородкой (диафрагмой) из асбеста или другого пористого материала. В электролизерах, служащих для получения гидроксида натрия по этому способу (рис. 38.1), вертикально установленная диафрагма 1, плотно прилегающая к стальному дырчатому катоду 2, отделяет анодное пространство 3 от катодного 4 и препятствует смешиванию продуктов электролиза. Анодами служат графитовые стержни 5. В процессе электролиза в анодное пространство непрерывно поступает раствор хлорида натрия, а из катодного вытекает раствор, содержащий смесь хлорида и гидроксида натрия. При его выпаривании выкристаллизовывается хлорид натрия и остается почти чистый раствор щелочи. Последний отделяют от хлорида натрия и выпаривают до полного удаления воды. Полученный $NaOH$ сплавляют и отливают в формы. Побочными продуктами при получении гидроксида натрия являются хлор и водород.

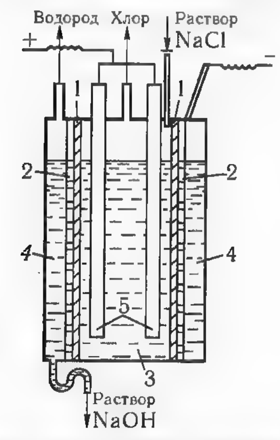



**Рис. 38.1. Схема электролизера с вертикальной диафрагмой:** 1 — диафрагма; 2 — катод; 3 — анодное пространство; 4 — катодное пространство; 5 — аноды.

Несколько иначе протекает электролиз раствора хлорида натрия, если катодом служит металлическая ртуть. Перенапряжение выделения водорода на ртути очень велико. Поэтому здесь у катода разряжаются не ионы водорода, а ионы натрия. Выделяющийся натрий растворяется в ртути, образуя амальгаму натрия. Амальгаму разлагают горячей водой, причем получается гидроксид натрия, выделяется водород и освобождается ртуть. Таким образом, пользуясь в качестве катода ртутью, можно получать чистый гидроксид натрия, не содержащий в виде примеси хлорид натрия.

Электролитическое выделение металла из раствора называется *электроэкстракцией*. Руда или обогащенная руда — концентрат — подвергается обработке



определенными реагентами, в результате которой металл переходит в раствор. После очистки от примесей раствор направляют на электролиз. Металл выделяется на катоде и в большинстве случаев характеризуется высокой чистотой. Этим методом получают главным образом цинк, медь и кадмий.

*Электролитическому рафинированию* металлы подвергают для удаления из них примесей и для перевода содержащихся в них компонентов в удобные для переработки продукты. Из металла, подлежащего очистке, отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При прохождении тока металл подвергается анодному растворению — переходит в виде катионов в раствор. Далее катионы металла разряжаются на катоде, образуя компактный осадок чистого металла. Содержащиеся в аноде примеси либо остаются нерастворенными, выпадая в виде анодного шлама, либо переходят в электролит, откуда периодически или непрерывно удаляются.

Рассмотрим в качестве примера электрорафинирование меди. Основным компонентом раствора служит сульфат меди — наиболее распространенная и дешевая соль этого металла. Но раствор $CuSO_4$ обладает низкой электрической проводимостью. Для ее увеличения в электролит добавляют серную кислоту. Кроме того, в раствор вводят небольшие количества добавок, способствующих получению компактного осадка металла.

Металлические примеси, содержащиеся в неочищенной («черновой») меди, можно разделить на две группы:

1) Fe, Zn, Ni, Co. Эти металлы имеют значительно более отрицательные электродные потенциалы, чем медь. Поэтому они анодно растворяются вместе с медью, но не осаждаются на катоде, а накапливаются в электролите. В связи с этим электролит периодически подвергают очистке.

2) Au, Ag, Pb, Sn. Благородные металлы (Au, Ag) не претерпевают анодного растворения, а в ходе процесса оседают у анода, образуя вместе с другими примесями анодный шлам, который периодически извлекается. Олово же и свинец растворяются вместе с медью, но в электролите образуют малорастворимые соединения, выпадающие в осадок и также удаляемые.

Электролитическому рафинированию подвергают медь, никель, свинец, олово, серебро, золото.

К гальванотехнике относятся гальваностегия и гальванопластика. Процессы *гальваностегии* представляют собой нанесение путем электролиза на поверхность металлических изделий слоев других металлов для предохранения этих изделий от коррозии, для придания их поверхности твердости, а также в декоративных целях. Из многочисленных применяемых в технике гальванотехнических процессов важнейшими являются хромирование, цинкование, кадмирование, никелирование, меднение и др.

Сущность гальванического нанесения покрытий состоит в следующем. Хорошо очищенную и обезжиренную деталь, подлежащую защите, погружают в раствор, содержащий соль того металла, которым ее необходимо покрыть, и присоединяют в качестве катода к цепи постоянного тока; при пропускании тока на детали осаждается слой защищающего металла. Наилучшая защита обеспечивается мелкокристаллическими плотными осадками. Такие осадки обладают, кроме того, лучшими механическими свойствами.

*Гальванопластикой* называются процессы получения точных металлических копий с рельефных предметов электроосаждением металла. Путем гальванопластики изготовляют матрицы для прессования различных изделий, матрицы для тиснения кожи и бумаги, печатные радиотехнические схемы, типографские клише. Гальванопластику открыл Б. С. Якоби в тридцатых годах XIX века.

К гальванотехнике относятся также другие виды электрохимической обработки поверхности металлов: электрополирование стали, оксидирование алюминия, магния. Последнее представляет собой анодную обработку металла, в ходе которой определенным образом изменяется структура оксидной пленки на его поверхности. Это приводит к повышению коррозионной стойкости металла. Кроме того, металл приобретает при этом красивый внешний вид.

## 38.2. Электрохимическая обработка металлов

Электрохимическая обработка (ЭХО, предложена и воплощена В. Н. Гусевым) металлов основана на явлении электролиза с растворимым анодом. Катод при ЭХО, как правило, не изнашивается.

Скорость растворения анода (изменение массы в единицу времени) при ЭХО зависит от плотности тока на аноде, рассчитываемой делением силы тока на площадь анода, вида обрабатываемого металла, состава и скорости обновления электролита, возможности образования на поверхности анода труднорастворимых оксидных пленок (химической поляризации анода).

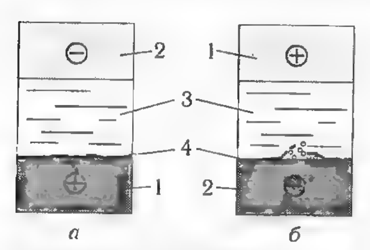


**Рис. 38.2. Анодное (*а*) и катодное (*б*) травление металлов:** 1 — анод; 2 — катод; 3 — электролит; 4 — оксидная пленка.

При ЭХО металлов выделяют *отделочные* процессы: травление, полирование, жидкостно-абразивная обработка и удаление заусенцев. Обработка осуществляется при относительно больших межэлектродных промежутках (десятки мм).

*Травление* — удаление с обрабатываемой поверхности оксидных пленок. Применяют анодное травление (рис. 38.2, *а*) и катодное травление (рис. 38.2, *б*).

При анодном травлении роль анода выполняет деталь, на нее подается положительный потенциал. При этом на поверхности детали происходит анодное отслаивание оксидных пленок за счет анодного окисления металла доступ электролита к которому осуществляется по трещинам в пленках:

$$\mathrm{Fe} - 2e^- = \mathrm{Fe}^{2+}.$$

Анодное травление используется для удаления тонких пленок.

При катодном травлении деталь является катодом. Поэтому на ее поверхности происходит разрядка высокоподвижных и проникающих в различные трещины пленок ионов водорода:

$$2\mathrm{H}^+ + 2e^- = \mathrm{H}_2\uparrow.$$

В результате восстановления газообразный водород «взламывает» оксидные пленки, которые потеряв сплошность быстро разрушаются. Так удаляют толстые пленки. Наибольший эффект удаления толстых пленок достигается поочередным подключением обрабатываемой детали к положительному и отрицательному полюсу источника питания.

*Полирование* — сглаживание микронеровностей на поверхности детали. Растворение металла анода, которым является деталь (рис. 38.3), протекает, главным образом на выступах микронеровностей, так как в этих местах электродный потенциал меньше, чем на ровной поверхности (атомы металла на выступах связаны с меньшим числом атомов кристаллической решетки и слабее удерживаются ею, легче переходят в окисленное состояние).

Преимущественное электрохимическое окисление таких участков поверхности показано на рис. 38.3 стрелками. Идет обычный процесс анодного растворения металла.



К *формообразующим* процессам относятся размерная электрохимическая обработка, электрохимическое прошивание и др.

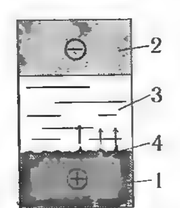


**Рис. 38.3. Анодное полирование:** 1 — анод; 2 — катод; 3 — электролит; 4 — микронеровности.

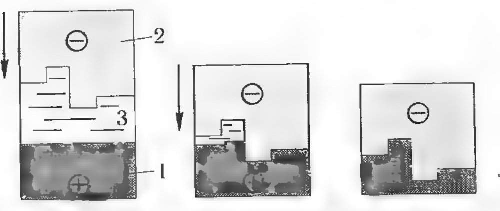


**Рис. 38.4. Электрохимическое объемное копирование:** 1 — анод; 2 — катод; 3 — электролит.

*Размерная* ЭХО служит для придания детали нужной формы и размеров. Такая обработка происходит при непрерывном и интенсивном обновлении электролита, прокачиваемого через межэлектродный промежуток под давлением. Деталь является анодом. Размерная обработка основана на том, что скорость растворения металла обрабатываемой детали на участках с различными значениями межэлектродного промежутка разная. Чем меньше межэлектродное расстояние, тем выше плотность тока (так как сопротивление электролита на меньшем по длине участке — меньше) и интенсивнее протекает анодное растворение металла. Схема такого процесса, также называемого электрохимическим объемным копированием, показана на рис. 38.4.

Когда катод приближается к аноду, деталь начинает электрохимически растворяться и тем интенсивнее, чем ближе к аноду находится участок многопрофильного катода. В конечном итоге деталь принимает такую форму, что на выступ анода приходится углубление в детали и наоборот. Если при этом деталь вращать, можно осуществить электрохимическое точение. если использовать в качестве анода тонкий и длинный стержень, то можно осуществить электрохимическое прошивание детали, заменяющее процесс сверления.

В настоящее время применяют более 50 разновидностей ЭХО. Она наиболее эффективна при изготовлении сложных по профилю деталей из трудно обрабатываемых резанием металлов и токопроводящих сплавов, для обработки рабочих элементов штампов и пресс-форм, формообразования профильной части турбинных лопаток и др.

## 38.3. Химические источники тока

Гальванические элементы, типа рассмотренного в разд. 9.6 медно-цинкового элемента с жидким электролитом, неудобны в работе в связи с возможной утечкой электролита и громоздкостью. Они обладают большим внутренним сопротивлением. Практически гораздо чаще пользуются сухими элементами.

В *сухих* элементах электролит находится в пастообразном состоянии. Роль анода может играть корпус из активного металла, например, цинка, а катодом является инертный электрод — графитовый стержень (рис. 38.5).

*Марганцово-цинковый элемент.* Из всех применяемых в настоящее время гальванических элементов марганцово-цинковые наиболее распространены. Имеется несколько разновидностей элементов этой системы, но в основе действия их всех лежит окислительно-восстановительная реакция между цинком и диоксидом марганца. В элементах этой системы один электрод цинковый, другой состоит из $\mathrm{MnO_2}$. Оба электрода находятся в растворе хлорида аммония.

При работе элемента цинк окисляется:

$$2Zn - 4e^- = 2Zn^{2+}.$$

Часть образующихся ионов цинка связывается молекулами аммиака в комплексный ион:

$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}.$$

Молекулы аммиака образуются в растворе вследствие гидролиза иона аммония:

$$4NH_4^+ + 4H_2O \rightleftarrows 4NH_3 + 4H_3O^+.$$

Электроны, получающиеся при окислении цинка, по внешней цепи переходят к диоксиду марганца, который при этом восстанавливается. В результате восстановления $MnO_2$ получается смесь нескольких продуктов. В наибольшем количестве получается соединение $MnO(OH)$, в котором степень окисления марганца равна +3:

$$4MnO_2 + 4H_3O^+ + 4e^- = 4MnO(OH) + 4H_2O\,.$$

Таким образом, цинковый электрод элемента является анодом и заряжен отрицательно, а электрод из $MnO_2$ служит катодом и заряжен положительно.

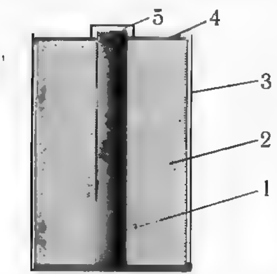



**Рис. 38.5. Устройство марганцово-цинкового сухого элемента:** 1 — графитовый стержень, 2 — влажная паста из хлорида аммония, диоксида марганца и графитовой крошки; 3 — цинковый корпус; 4 — уплотнение; 5 — металлический колпачок.

Имеющиеся в растворе ионы $NH_4^+$ и $Cl^-$ при работе элемента движутся в направлениях, обусловленных процессами, протекающими на электродах. Поскольку у цинкового электрода катионы цинка выходят в раствор, а у катода раствор все время обедняется катионами $H^+$, то в создающемся электрическом поле ионы $NH_4^+$ движутся при работе элемента к катоду, а ионы $Cl^-$ — к аноду. Таким образом, раствор во всех его частях остается электронейтральным.

Если сложить последние четыре уравнения, отвечающие отдельным протекающим при работе элемента процессам, то получится суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей в элементе:

$$2Zn + 4MnO_2 + 4NH_4^+ = Zn^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4MnO(OH)\,.$$

Марганцово-цинковые элементы не содержат в себе раствора в обычном понимании этого слова. Необходимый для их работы раствор $NH_4Cl$ в одних конструкциях имеет консистенцию пасты (рис. 38.5), в других им пропитан пористый картон, помещаемый между электродами.

Марганцово-цинковые элементы (элементы Лекланше) широко применяются в качестве источников электропитания установок связи, различных измерительных приборов, карманных фонарей, полевых установок связи.

В сухом элементе вместо хлорида аммония можно использовать щелочь KOH, такие элементы называют щелочными.

*Воздушно-цинковый элемент.* Здесь отрицательным электродом является цинк, а активным веществом положительного электрода служит кислород воздуха (поры электрода, изготовляемого из смеси активного угля с графитом, заполнены воздухом). Кислород диффундирует к поверхности раздела электрод — раствор. В качестве электролита применяются растворы NaOH или $NH_4Cl$.



При работе такого элемента в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, которая в случае щелочного электролита выражается уравнением

$$Zn + {}^1\!/_2O_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O\,.$$

*Топливные элементы.* Для непосредственного преобразования тепловой энергии сгорания топлива в электрическую служат топливные элементы. Топливный элемент работает благодаря непрерывно поступающим в него и разделенным в пространстве электролитом окислителю и восстановителю. Проходя через пористые электроды, изготовленные из спрессованного графита, и контактируя с электролитом, восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается. Разность электродных потенциалов определяет напряжение элемента. Электролитом может служить раствор кислоты или щелочи, расплав соли. В качестве окислителей берут кислород или воздух, а как восстановители берутся водород, горючие газы или жидкости. Электродные процессы при работе топливного элемента состоят из двух полуреакций окислительно-восстановительной реакции. Например, в водородно-кислородном топливном элементе с раствором щелочи в качестве электролита протекают следующие процессы:

$$2H_{2(г)} + 4OH^-_{(р)} - 4e^- = 4H_2O_{(ж)}\,,$$

$$O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 4e^- = 4OH^-_{(р)}\,.$$

Суммарная реакция сводится к процессу:

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}\,.$$

## 38.4. Аккумуляторы

Химические источники тока, предназначенные для многократного их использования за счет регенерации активных компонентов электродов в процессе зарядки, называются *аккумуляторами.*

Широко распространены свинцовые и никелевые аккумуляторы.

**Свинцовый аккумулятор.** Готовый к употреблению свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, одни из которых заполнены диоксидом свинца, а другие — металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 35—40%-ный раствор $H_2SO_4$; при этой концентрации удельная электрическая проводимость раствора серной кислоты максимальна.

При работе аккумулятора — при его *разряде* — в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой металлический свинец окисляется

$$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- = PbSO_4,$$

а диоксид свинца восстанавливается:

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O\,.$$

Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, принимаются атомами свинца $PbO_2$ при восстановлении; электроны передаются от одного электрода к другому по внешней цепи.

Таким образом, металлический свинец служит в свинцовом аккумуляторе анодом и заряжен отрицательно, а $PbO_2$ служит катодом и заряжен положительно.

Во внутренней цепи (в растворе $H_2SO_4$) при работе аккумулятора происходит перенос ионов. Ионы $SO_4^{2-}$ движутся к аноду, а ионы $H^+$ — к катоду. Направление этого движения обусловлено электрическим полем, возникающим в результате протекания электродных процессов: у анода расходуются анионы, а у катода — катионы. В итоге раствор остается электронейтральным.

Если сложить уравнения, отвечающие окислению свинца и восстановлению $PbO_2$, то получится суммарное уравнение реакции, протекающей в свинцовом аккумуляторе при его работе (разряде):

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O\,.$$

Напряжение заряженного свинцового аккумулятора равно приблизительно 2 В. По мере разряда аккумулятора материалы его катода ($PbO_2$) и анода ($Pb$) расходуются. Расходуется и серная кислота. При этом напряжение на зажимах аккумулятора падает. Когда оно становится меньше значения, допускаемого условиями эксплуатации, аккумулятор вновь заряжают.

Для *зарядки* (или *заряда*) аккумулятор подключают к внешнему источнику тока (плюсом к плюсу и минусом к минусу). При этом ток протекает через аккумулятор в направлении, обратном тому, в котором он проходил при разряде аккумулятора. В результате этого электрохимические процессы на электродах «обращаются». На свинцовом электроде теперь происходит процесс восстановления

$$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-},$$

т. е. этот электрод становится катодом.

Электролит свинцового аккумулятора представляет собой раствор серной кислоты, содержащий сравнительно малое количество ионов $Pb^{2+}$. Концентрация ионов водорода в этом растворе намного больше, чем концентрация ионов свинца. Кроме того, свинец в ряду напряжений стоит до водорода. Тем не менее при зарядке аккумулятора на катоде восстанавливается именно свинец, а не водород. Это происходит потому, что перенапряжение выделения водорода на свинце особенно велико (см. разд. 9.10, табл. 9.3). На электроде из $PbO_2$ при зарядке идет процесс окисления

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e^- = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-},$$

следовательно, этот электрод является теперь анодом. Ионы в растворе движутся в направлениях, обратных тем, в которых они перемещались при работе аккумулятора.

Суммируя два последние уравнения, получим уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}.$$

Нетрудно заметить, что этот процесс противоположен тому, который протекает при работе аккумулятора: при зарядке аккумулятора в нем вновь получаются вещества, необходимые для его работы.

**Щелочные кадмиево-никелевые и железо-никелевые аккумуляторы.** Кадмиево-никелевые (условное обозначение КН) и железо-никелевые (ЖН) аккумуляторы весьма сходны между собой. Основное их различие состоит в материале пластин отрицательного электрода: в аккумуляторах КН они кадмиевые, а в аккумуляторах ЖН — железные. Наиболее широкое применение имеют аккумуляторы КН.

Щелочные аккумуляторы в основном выпускаются с ламельными электродами. В них активные массы заключены в ламели — плоские коробочки с отверстиями. Активная масса положительных пластин заряженного аккумулятора в основном состоит из гидратированного оксида никеля (III) $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ или $NiO(OH)$. Кроме того, в ней содержится графит, добавляемый для увеличения электрической проводимости. Активная масса отрицательных пластин аккумуляторов КН состоит из смеси губчатого кадмия с порошком железа, а аккумуляторов ЖН — из порошка восстановленного железа. Электролитом служит раствор гидроксида калия, содержащий небольшое количество $LiOH$.



Рассмотрим процессы, протекающие при работе аккумулятора КН. При разряде аккумулятора кадмий окисляется.

$$Cd + 2OH^- - 2e^- = Cd(OH)_2,$$

а $NiO(OH)$ восстанавливается:

$$2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^-.$$

По внешней цепи при этом происходит перенос электронов от кадмиевого электрода к никелевому. Кадмиевый электрод служит анодом и заряжен отрицательно, а никелевый — катодом и заряжен положительно.

Суммарную реакцию, протекающую в аккумуляторе КН при его работе, можно выразить уравнением, которое получится при сложении двух последних электрохимических уравнений:

$$2NiO(OH) + 2H_2O + Cd = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2\,.$$

Напряжение заряженного кадмиево-никелевого аккумулятора равно приблизительно 1,4 В. По мере работы (разряда) аккумулятора напряжение на его зажимах падает. Когда оно становится ниже 1 В, аккумулятор заряжают.

При зарядке аккумулятора электрохимические процессы на его электродах «обращаются». На кадмиевом электроде происходит восстановление металла

$$Cd(OH)_2 + 2e^- = Cd + 2OH^-,$$

на никелевом-окисление гидроксида никеля (II):

$$2Ni(OH)_2 + 2OH^- - 2e^- = 2NiO(OH) + 2H_2O\,.$$

Суммарная реакция при зарядке обратна реакции, протекающей при разряде:

$$2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 = 2NiO(OH) + 2H_2O + Cd\,.$$

**Серебряно-цинковые акумуляторы.** В серебряно-цинковых аккумуляторах, обладающих хорошими электрическими характеристиками и имеющих малую массу и объем, электродами служат оксиды серебра $Ag_2O$, $AgO$ (катод) и губчатый цинк (анод); электролитом служит раствор $KOH$.

При работе аккумулятора цинк окисляется, превращаясь в $ZnO$ и $Zn(OH)_2$, а оксид серебра восстанавливается до металла. Суммарную реакцию, протекающую при разряде аккумулятора, можно приближенно выразить уравнением:

$$AgO + Zn = Ag + ZnO\,.$$

Напряжение заряженного серебряно-цинкового аккумулятора приближенно равно 1,85 В. При снижении напряжения до 1,25 В аккумулятор заряжают. При этом процессы на электродах «обращаются»: цинк восстанавливается, серебро окисляется — вновь получаются вещества, необходимые для работы аккумулятора.

## 38.5. Коррозия металлов

Металлические материалы — металлы и сплавы на основе металлов, — приходя в соприкосновение с окружающей их средой (газообразной или жидкой), подвергаются с той или иной скоростью разрушению. Причина этого разрушения лежит в химическом взаимодействии: металлы вступают в окислительно-восстановительные реакции с веществами, находящимися в окружающей среде, и окисляются.

Самопроизвольное разрушение металлических материалов, происходящее под химическим воздействием окружающей среды, называется *коррозией* (от латинского «corrodere» — разъедать).

Общая масса металлических материалов, используемых в виде различных изделий в мировом хозяйстве, очень велика. Поэтому, несмотря на то, что обычно скорость коррозии мала, ежегодно из-за коррозии безвозвратно теряются огромные количества металла. По ориентировочным подсчетам безвозвратные потери металла от коррозии составляют 10—15% мировой продукции стали. Но еще больший вред связан не с потерей металла, а с порчей изделий, вызываемой коррозией. Затраты на ремонт или на замену деталей судов, автомобилей, аппаратуры химических производств, приборов во много раз превышают стоимость металла, из которого они изготовлены. Наконец, существенными бывают косвенные потери, вызванные коррозией. К ним можно отнести, например, утечку нефти или газа из подвергшихся коррозии трубопроводов, порчу продуктов питания, потерю здоровья, а иногда и жизни людей в тех случаях, когда это вызвано коррозией. Таким образом, борьба с коррозией представляет собой важную проблему, а на защиту от коррозии тратятся большие средства.

Большинство металлов в реальных условиях способны разрушаться, переходя в окисленное состояние. Самым доступным окислителем для металлов является кислород. Изменение энергии Гиббса в этом процессе меньше нуля, т. е. металлы — термодинамически неустойчивые системы. В этом легко убедиться на основании данных табл. 6.1, в которой энергии Гиббса образования всех приведенных оксидов металлов — отрицательны.

К важнейшим случаям коррозии относятся химическая и электрохимическая коррозия.

**38.5.1.** ***Химическая коррозия металлов.*** Коррозия металлов может протекать при взаимодействии металлов с сухими газами или растворами неэлектролитов. Такая коррозия называется *химической*. Взаимодействие металлов с газами (*газовая* коррозия) происходит при повышенных температурах, когда конденсация влаги на поверхности металла невозможна. Газовой коррозии подвергаются арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин и т. п. Газовую коррозию претерпевает также металл, подвергаемый термической обработке.

Механизм газовой коррозии связан с протеканием на поверхности раздела твердой и газообразной фаз двух сопряженных реакций: окисления металла и восстановления газообразного окислителя, причем в пространстве эти два процесса, как правило, не разделены. В этом же месте происходит и накопление продуктов реакции окисления. Для непрерывного осуществления реакции атомы и ионы металла, с одной стороны, и атомы или ионы кислорода или другого окислителя, с другой, диффундируют сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии. В результате газовой коррозии на поверхности металла образуются соответствующие соединения: оксиды, сульфиды и др. В зависимости от свойств образующихся продуктов может происходить торможение процесса окисления.

Газовой коррозии подвергаются углеродистые стали, чугуны, которые взаимодействуя с кислородом могут терять прочность и твердость, особенно при повышенных температурах (300 °C и выше):

$$Fe + O_2 \longrightarrow FeO + Fe_3O_4 + Fe_2O_3\,.$$

Образующаяся смесь продуктов называется *окалиной*. Одновременно протекает обезуглероживание поверхностного слоя металла за счет превращения цементита:

$$Fe_3C + O_2 \longrightarrow Fe + CO_2\,.$$

Водород взаимодействует с имеющимся в стали углеродом, превращая его в углеводороды (обычно в метан), что приводит к резкому ухудшению свойств



стали. Поэтому в присутствии водорода возникает *водородная хрупкость* стали за счет того, что в результате реакции

$$Fe_3C + H_2 \longrightarrow Fe + CH_4$$

также происходит обезуглероживание стали, возникновение микротрещин.

Сталь при температурах выше 200 °C начинает интенсивно корродировать в присутствии многих других газов (хлора, оксидов азота, углерода, серы).

Медь активно взаимодействует с оксидами углерода и серы, содержащимися в атмосфере.

Из цветных металлов устойчив к газовой коррозии в воздушных средах никель, а его сплавы с хромом устойчивы к коррозии даже при температурах, превышающих 1000 °C.

Основными способами защиты от газовой коррозии являются легирование металлов, создание защитных покрытий и замена агрессивной газовой среды. Для изготовления аппаратуры, подвергающейся действию коррозионно-активных газов, применяют *жаростойкие сплавы*. Для придания жаростойкости стали и чугуну в их состав вводят хром, кремний, алюминий; применяются также сплавы на основе никеля или кобальта. Защита от газовой коррозии осуществляется, кроме того, насыщением в горячем состоянии поверхности изделия некоторыми металлами, обладающими защитным действием. К таким металлам принадлежат алюминий и хром. Защитное действие этих металлов обусловлено образованием на их поверхности весьма тонкой, но прочной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию металла с окружающей средой. В случае алюминия этот метод носит название *алитирования*, в случае хрома — *термохромирования*. Для защиты используют и неметаллические покрытия, изготовленные из керамических и керамико-металлических (керметы) материалов.

**38.5.2.** ***Электрохимическая коррозия металлов.*** К электрохимической коррозии относятся все случаи коррозии в водных растворах. Электрохимической коррозии подвергаются, например, подводные части судов, паровые котлы, проложенные в земле трубопроводы. Коррозия металла, находящегося во влажной атмосфере, также представляет собой электрохимическую коррозию. В результате электрохимической коррозии окисление металла может приводить как к образованию нерастворимых продуктов (например, ржавчины), так и к переходу металла в раствор в виде ионов.

Растворенный кислород и ионы водорода — важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию металлов.

По степени термодинамической неустойчивости все металлы делят на пять групп (Н. Д. Томашов), согласующиеся с их положением в ряду напряжений (табл. 11.5). Группу металлов *повышенной термодинамической нестабильности* составляют металлы, имеющие значение стандартного электродного потенциала меньше, чем потенциал водородного электрода при pH = 7 (−0,413 В). К ним относятся Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы могут корродировать даже в нейтральных средах, т. е. при создании необходимых условий окисляются водой. Конечно, эти металлы корродируют и в кислых средах — под действием кислот, а также под действием других окислителей и, в частности, кислорода. При этом формально протекает следующий процесс:

$$M - ne^- = M^{n+}\,.$$

Приведем возможные процессы восстановления упомянутых окислителей и выпишем значения электродных потенциалов, воспользовавшись данными

разд. 9.4:

$$2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2, \quad \varphi_{H_2|2H^+} = -0{,}413 \text{ В} \quad (pH = 7);$$
$$2H^+ = H_2, \quad \varphi_{H_2|2H^+} = 0 \text{ В} \quad (pH = 0);$$
$$O_2 + H_2O + 4e^- = 4OH^-, \quad \varphi_{4OH^-|O_2+2H_2O} = 0{,}816 \text{ В} \quad (pH = 7);$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O, \quad \varphi_{2H_2O|O_2+4H^+} = 1{,}229 \text{ В} \quad (pH = 0).$$

Металлы *термодинамически нестабильные* имеют значения стандартных электродных потенциалов большие, чем металлы предшествующей группы, но меньше нуля: Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W. Поэтому окисляться водой (pH=7) они не могут, но будут неустойчивыми в кислых средах и в любых средах в присутствии кислорода.

Группу металлов *промежуточной термодинамической стабильности* составляют металлы с положительными значениями стандартных электродных потенциалов, не превышающими значения электродного потенциала, связанного с окисляющим действием кислорода в нейтральной среде (см. предпоследнее уравнение из приведенных выше): Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh. Поэтому данные металлы будут устойчивы в любых кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода.

Устойчивы во влажной атмосфере, т. е. в присутствии кислорода в нейтральной среде, металлы *высокой стабильности*: Hg, Pd, Ir, Pt. Стандартные электродные потенциалы этих металлов находятся в интервале между значениями двух электродных потенциалов, характеризующих окисляющее действие кислорода в нейтральной и кислой средах.

Металлом *полной стабильности* является золото, оно не может быть окислено перечисленными окислителями. Его электродный потенциал в числе рассмотренных — максимален.

Механизм электрохимической коррозии связан с возникновением и работой на поверхности металла во влажной среде микрогальванических элементов. Коррозия осуществляется в результате осуществления анодного (коррозионное окисление металла) и катодного (восстановление окислителя, находящегося во влажной среде) процессов. Процессы окисления и восстановления разделены в пространстве и не мешают друг другу. Кроме природы металла, окислителя и содержания последнего на скорость коррозии влияет природа и количество различных примесей, содержащиеся как в самом металле, так и в коррозионной среде — в атмосфере или в растворе.

При коррозии металла, содержащего включения другого металла, могут наблюдаться, в зависимости от размеров включений, два различных случая.

**Включения инородного металла очень малы.** Такие включения практически не изменяют величину потенциала основного металла в данном растворе. В этом случае ускорение коррозии может наблюдаться, если перенапряжение окислительной полуреакции на металле включения меньше, чем на основном металле. В качестве примера можно указать на коррозию цинка, содержащего небольшие примеси железа или меди, в соляной или в разбавленной серной кислотах (рис. 38.6). При содержании в цинке сотых долей процента какого-либо из этих металлов скорость взаимодействия его с указанными кислотами в сотни раз выше, чем в случае цинка, подвергшегося специальной очистке. Это объясняется тем, что перенапряжение выделения водорода на меди и на железе ниже, чем на цинке, а лимитирующей стадией реакции

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

является именно процесс восстановления ионов водорода.



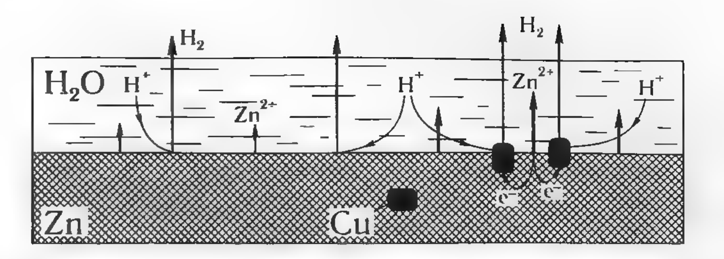



**Рис. 38.6. Схема основных процессов электрохимической коррозии цинка в разбавленной серной кислоте:** ионы водорода среды легче разряжаются на малых медных примесях, содержащихся в цинке, так как на цинке перенапряжение разрядки водорода достаточно велико.

**Включения инородного металла не столь малы.** Потенциал таких включений отличен от потенциала основного металла. В этом случае, помимо величины перенапряжения окислительной полуреакции на металле включения, на скорость коррозии может повлиять поляризующее действие металла включения на основной металл. Если металл включения имеет больший потенциал, чем основной металл, то последний поляризуется анодно и скорость его коррозии возрастает. Например, алюминий, содержащий включения железа или меди корродирует значительно быстрее, чем алюминий высокой чистоты.

Скорость коррозии металла повышается также при включении в него неметаллических примесей, потенциал которых выше потенциала основного металла. Так, включения оксидов или шлаков в стали сильно снижают ее коррозионную стойкость.

В качестве примера рассмотрим процессы, происходящие при коррозии металлической пары железо—медь во влажном воздухе (рис. 38.7).

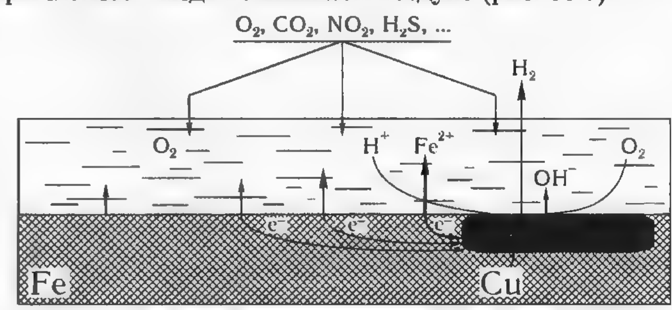



**Рис. 38.7. Схема основных процессов электрохимической коррозии железа, содержащего медное включение, во влажном воздухе.**

Содержащиеся в воздухе кислород, оксиды углерода, азота, сероводород растворяются в водной пленке, покрывающей поверхность металлов. При этом протекают следующие процессы:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-;$$
$$NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3;$$
$$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$$

и др. Таким образом, в воде содержатся растворенный молекулярный кислород, ионы водорода и другие окислители. В качестве окислителя может выступать и сама вода. Железный и медный участки металлической пары можно рассматривать как два электрода микрогальванического элемента. В связи с тем, что

стандартный электродный потенциал железного электрода ($\varphi^0_{\mathrm{Fe|Fe^{2+}}} = -0,440$ В) меньше, чем аналогичный потенциал медного электрода ($\varphi^0_{\mathrm{Cu|Cu^{2+}}} = 0,337$ В), то железный участок будет окисляться (является анодом), а медный будет служить местом, где должны осуществляться процессы восстановления окислителей среды. Таким образом, анодный процесс:

$$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$$

сопровождается отдачей электронов, которые через контакт железо—медь, как в обычном гальваническом элементе, поступают на медную часть металлической пары. На рис. 38.7 это показано стрелками, направленными от железных участков к медному. Электроны, располагаясь на медном участке поляризуют его, создавая отрицательный потенциал. Поскольку ионы водорода, молекулы кислорода, воды и частицы других окислителей могут присоединять электроны, поляризующие медный участок, и, восстанавливаясь, устранять поляризацию, они часто называются *деполяризаторами*. Если в среде в качестве окислителя присутствуют только ионы водорода, то соответствующая коррозия металла называется коррозией с водородной деполяризацией. Различают также коррозию с кислородной и другими видами деполяризации. В рассматриваемом примере возможны процессы как с водородной, так и с кислородной деполяризацией, так как железо относится к металлам повышенной термодинамической нестабильности ($\varphi^0_{\mathrm{Fe|Fe^{2+}}} = -0,440$ В). На медном участке будут протекать процессы:

$$2H^+ + 2e^- = H_2\,;$$

$$O_2 + H_2O + 4e^- = 4OH^-.$$

В рассматриваемом примере роль медного участка могут играть другие металлы с большим значением стандартного электродного потенциала, области повышенной концентрации цементита на участке углеродистой стали.

Примеси, находящиеся в окружающей среде, могут адсорбироваться на поверхности металла и также каталитически влиять на коррозию, ускоряя или замедляя ее. Например, большинство сплавов железа корродирует в морской воде гораздо быстрее, чем в воде с такой же концентрацией кислорода, не содержащей хлоридов. Это обусловлено тем, что хлорид-ионы, адсорбируясь на поверхности железа, препятствуют образованию на ней защитных слоев.

Как уже говорилось, некоторые металлы в определенных условиях переходят в пассивное состояние — на их поверхности образуются слои или пленки, состоящие из адсорбированного кислорода, из оксида данного металла или из его соли. Присутствие таких слоев и их структура сильно влияют на скорость коррозии металла; в ряде случаев эти слои обладают защитным действием, вследствие чего металл корродирует лишь ничтожно медленно. В условиях атмосферного воздуха пассивирующие пленки образуются на хроме, никеле, алюминии, цинке.

К важным случаям электрохимической коррозии относятся коррозия в природных водах, в растворах, атмосферная коррозия, коррозия в грунте, коррозия при неравномерной аэрации, контактная коррозия.

*Атмосферная коррозия* — коррозия во влажном воздухе при обычных температурах. Поверхность металла, находящегося во влажном воздухе, бывает покрыта пленкой воды, содержащей различные газы, и в первую очередь — кислород. Скорость атмосферной коррозии зависит от условий. В частности, на нее влияет влажность воздуха и содержание в нем газов, образующих с водою кислоты ($CO_2$, $SO_2$ и др.). Большое значение имеет также состояние поверхности металла: скорость атмосферной коррозии резко возрастает при наличии на поверхности шероховатостей, микрощелей, пор, зазоров и других мест, облегчающих конденсацию влаги.



*Коррозия в грунте (почвенная коррозия)* приводит к разрушению проложенных под землей трубопроводов, оболочек кабелей, деталей строительных сооружений. Металл в этих условиях соприкасается с влагой грунта, содержащей растворенный воздух. В зависимости от состава грунтовых вод, а также от структуры и минералогического состава грунта, скорость этого вида коррозии может быть весьма различной.

*Коррозия при неравномерной аэрации*[2] — наблюдается в тех случаях, когда деталь или конструкция находится в растворе, но доступ растворенного кислорода к различным ее частям неодинаков. При этом те части металла, доступ кислорода к которым минимален, корродируют значительно сильнее тех частей, доступ кислорода к которым больше. Такое неравномерное распределение коррозии объясняется следующим образом. При восстановлении кислорода

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

расходуются ионы водорода и раствор, следовательно, несколько подщелачивается. Металлы, и в частности железо, при подщелачивании раствора легче переходят в пассивное состояние. Поэтому аэрируемые участки металла переходят в пассивное состояние и скорость коррозии на них снижается. На неаэрируемых участках не происходит пассивирования — здесь протекает процесс окисления металла, приводящий к переходу его ионов в раствор:

$$M - ne^- = Me^{n+}.$$

Таким образом, при неравномерной аэрации металла осуществляется пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: восстановление кислорода протекает на более аэрируемых участках, а окисление металла — на менее аэрируемых участках поверхности. Локализация процесса окисления приводит к местной коррозии — интенсивному разрушению металла на отдельных участках. Местная коррозия приводит к появлению на поверхности металла углублений («язв»), которые со временем могут превращаться в сквозные отверстия. Иногда развитие язв трудно обнаружить, например, из-за остатков окалины на поверхности металла. Этот вид коррозии особенно опасен для обшивки судов, для промышленной химической аппаратуры и в ряде других случаев.

*Контактная коррозия* может протекать, когда два металла с различными потенциалами соприкасаются друг с другом либо в водной среде, либо при наличии влаги, конденсирующейся из воздуха. Так же, как и в рассмотренном выше случае значительных включений, металлы оказывают друг на друга поляризующее действие; металл с меньшим потенциалом поляризуется анодно, и скорость его коррозии вблизи места контакта резко возрастает.

Контактная коррозия наблюдается, например, в теплофикационных установках, когда медные нагревательные змеевики соединены с железными кипятильниками или трубами. Интенсивная коррозия железа протекает около мест соединения. Однако соотношение между потенциалами контактирующих металлов зависит не только от природы металлов, но также от природы растворенных в воде веществ, от температуры и от других условий и не всегда соответствует взаимному положению металлов в ряду напряжений. Так, в случае контакта железо—цинк последний интенсивно корродирует при комнатной температуре, но в горячей воде полярность металлов изменяется и растворяться начинает железо.

---

[2] Аэрация — омывание воздухом, кислородом.

**38.5.3. *Методы защиты от коррозии.*** Для предупреждения коррозии и защиты от нее применяются электрохимические методы, изменение коррозионных свойств металла, изменение свойств коррозионной среды, комбинированные методы и т. д.

К *электрохимическим* методам защиты металлов относятся катодная защита, протекторная защита и др. При *катодной защите* защищаемая конструкция или деталь присоединяется к отрицательному полюсу источника электрической энергии и становится катодом. В качестве анодов используются куски железа или специально изготовленные сплавы. При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, процесс же окисления претерпевает вещество анода.

*Протекторная защита* осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла — протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. При хорошем контакте между металлами защищаемый металл (железо) и металл протектора (например, цинк) оказывают друг на друга поляризующее действие. Согласно взаимному положению этих металлов в ряду напряжений, железо поляризуется катодно, а цинк — анодно. В результате этого на железе идет процесс восстановления того окислителя, который присутствует в воде (обычно растворенный кислород), а цинк окисляется.

И протекторы, и катодная защита применимы в средах, хорошо проводящих электрический ток, например в морской воде. В частности, протекторы широко применяются для защиты подводных частей морских судов.

*Изменение коррозионных свойств металла* достигается его легированием или нанесением на поверхность металла защитных покрытий.

Из химически стойких сплавов наиболее широкое применение имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18% хрома и до 10% никеля.

Покрытия, применяемые для защиты металлов, подразделяются на металлические, неметаллические и образованные в результате химической или электрохимической обработки поверхности металла.

В качестве металлов для покрытия обычно применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. Как уже говорилось, к таким металлам относятся хром, никель, цинк, кадмий, алюминий, олово и некоторые другие. Значительно реже применяются металлы, имеющие высокий электродный потенциал — серебро, золото. Существуют различные способы нанесения металлических покрытий, наибольшие преимущества имеют методы гальванотехники.

Для защиты железных конструкций от коррозии наиболее часто применяют металлическое покрытие из цинка (оцинкованное железо, жесть) или олова (луженое железо, белая жесть). В первом случае цинк является более активным восстановителем, чем железо, так как $\varphi^0_{\mathrm{Zn|Zn^{2+}}} = -0,763$ В $< \varphi^0_{\mathrm{Fe|Fe^{2+}}} = -0,440$ В. Поэтому при нарушении покрытия в коррозионных микрогальванических элементах цинк будет анодом и разрушаться, а железо катодом — местом, для осуществления процессов восстановления окислителей среды. Для описания процессов в этой системе на рис. 38.7 следует слева взять более активный металл — цинк (вместо железа), а справа — менее активный — железо (вместо меди) и заменить ионы железа в среде на ионы цинка. Поскольку в данном процессе цинк является анодом, то цинковое покрытие железа называется *анодным покрытием.*

При нарушении сплошности покрытия луженого железа коррозия будет осуществляться в паре железо—олово так же, как и в паре металлов железо—медь (рис. 38.7), поскольку олово, как и медь, менее активный восстановитель, чем железо. Поэтому для описания в этой системе на рис. 38.7 следует только заменить Cu на Sn. Разрушению будет подвергаться несущая железная конструкция. В данном случае олово служит катодом и называется *катодным покрытием.*



К неметаллическим относятся покрытия лаками, красками, эмалями, фенолоформальдегидными и другими смолами. Для длительной защиты от атмосферной коррозии металлических сооружений, деталей, машин, приборов чаще всего применяются лакокрасочные покрытия.

Покрытия, создаваемые химической или электрохимической обработкой металла, представляют собой в основном защитные оксидные или солевые пленки. Примерами могут служить оксидирование алюминия (создание на его поверхности стойких оксидных пленок). фосфатирование стальных изделий (создание защитных пленок, состоящих из фосфатов).

*Изменение свойств коррозионной среды* пригодно для случаев, когда защищаемое изделие эксплуатируется в ограниченном объеме жидкости. Метод состоит в удалении из раствора, в котором эксплуатируется защищаемая деталь, растворенного кислорода (*деаэрация*) или в добавлении к этому раствору веществ, замедляющих коррозию, — *ингибиторов.* В зависимости от вида коррозии, природы металла и раствора применяются различные ингибиторы. При атмосферной коррозии применяют хорошо адсорбирующиеся на металле вещества: моноэтаноламин, карбонат аммония, уротропин, нитрит натрия. Для нейтральной коррозионной среды и растворов солей в качестве ингибиторов используют неорганические соли хромовых кислот, фосфорной, кремниевой, азотной и азотистой кислот. В кислых средах используют органические ингибиторы, содержащие атомы азота, серы, фосфора, кислорода и группировки атомов с ненасыщенными связями. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние.

Глава 39

# МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Изучение вопросов питания растений и повышения урожайности последних путем применения удобрений является предметом специальной отрасли химии, получившей название *агрохимии*. Большой вклад в развитие этой науки внесен Ж. Б. Буссенго, Ю. Либихом и Д. Н. Прянишниковым.

Для повышения урожайности сельскохозяйственных культур огромное значение имеет внесение в почву элементов, необходимых для роста и развития растений. Рассчитано, что около половины всего прироста урожая сельскохозяйственных культур получают за счет применения удобрений. Необходимые элементы вносятся в почву в виде *органических* (навоз, торф и др.) и *минеральных* (продукты химической переработки минерального сырья) *удобрений*. Производство последних является одной из важнейших отраслей химической промышленности.

## 39.1. Азотные удобрения

Как мы уже говорили, азот — обязательная составная часть белков; он необходим для питания всякого живого существа. Однако, несмотря на огромные, практически неисчерпаемые запасы свободного азота в атмосфере, ни животные, ни растения (за небольшими исключениями) не могут непосредственно пользоваться этим азотом для питания.

Растения берут азот из почвы, где он содержится главным образом в виде различных органических соединений, которые постепенно превращаются в соли азотной кислоты и соли аммония. Растворяясь во влаге почвы, эти соли поглощаются корнями растений, а затем перерабатываются в их клетках в белки.

Животные не могут усваивать азот даже в виде солей. Для питания им необходимы белки, вырабатываемые растениями или другими животными. Поэтому существование животных находится в полной зависимости от растений; только при посредстве растений они могут получать необходимый им азот.

Почва обычно содержит очень незначительные количества азота, который все время извлекается из нее растениями. При уборке с полей урожая уносится и извлеченный растениями из почвы азот. Таким образом почва истощается и становится все менее и менее плодородной. Поэтому для получения хороших урожаев необходимо постоянно пополнять убыль азота в почве путем введения в нее различных азотных удобрений.

Недостаток азота резко отрицательно сказывается на росте вегетативных органов растения. Слабые из-за недостатка азота стебель и листья растения ограничивают образование и развитие органов плодоношения. Это ведет к снижению урожая.

При азотном голодании из-за недостаточного образования хлорофила в первую очередь нижние листья растения приобретают иную окраску: от желто-зеленой (в начальной стадии) до оранжево-красной. Листья высыхают и отмирают.





Избыточное содержание азота в почве может привести к большой вегетативной массе растения в ущерб урожаю: корне- и клубнеплоды дают в большей мере ботву, а зерновые посевы полегают.

**Нитратные удобрения.** Растворимые в воде соли азотной кислоты $NaNO_3$ и $Ca(NO_3)_2$ — *натриевая и кальциевая селитры* являются побочными продуктами производств азотной кислоты и сложных удобрений — нитрофосок. Данные удобрения являются *физиологически щелочными удобрениями*. Растения в большем количестве потребляют анионы $NO_3^-$, чем катионы $Na^+$ и $Ca^{2+}$. Последние, оставаясь в почве, способствуют возникновению щелочной реакции среды. При систематическом употреблении этих удобрений кислотность почв снижается.

**Аммонийные и аммиачные удобрения.** К твердым аммонийным удобрениям относятся сульфат аммония и хлорид аммония. *Сульфат аммония* $(NH_4)_2SO_4$ получают в качестве побочного продукта при производстве капролактама, нейтрализацией аммиаком отработанной в ряде производств серной кислоты и др. методами. *Хлорид аммония* $NH_4Cl$ является побочным продуктом при производстве соды.

Данные удобрения являются *физиологически кислыми*, т. е. приводящими при их систематическом применении к значительному подкислению почвы. Это связано с тем, что растения больше потребляют катионы $NH_4^+$, чем анионы $SO_4^{2-}$ и $Cl^-$.

Источником азота для питания растений может быть аммиак. *Безводный аммиак* $NH_3$ получается сжижением газообразного аммиака под давлением. Его хранят и транспортируют в стальных цистернах или баллонах под давлением. Безводный аммиак используется как жидкое удобрение. Также используется и другое удобрение — аммиачная вода. *Аммиачная вода* представляет собой водный раствор аммиака с массовой долей растворенного аммиака 22 или 25 %. Хранят и транспортируют аммиачную воду в герметически закрывающихся цистернах под невысоким давлением. Производство и применение этих жидких аммиачных удобрений в несколько раз более экономично, чем твердых.

*Аммонийно-нитратные удобрения.* Удобрения данного типа в своем составе одновременно содержат азот в двух формах: максимально окисленной и максимально восстановленной. К ним относятся аммиачная селитра и известковая аммиачная селитра.

*Аммиачная селитра* или нитрат аммония $NH_4NO_3$ — хорошо растворимое в воде высококонцентрированное универсальное удобрение, выпускаемое в кристаллическом или гранулированном виде. Получается аммиачная селитра при нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Ее можно применять под любые культуры на всех почвах. По своей природе аммиачная селитра является физиологически кислым удобрением, так как ион аммония поглощается растениями быстрее, чем нитрат ион. Поэтому на кислых почвах более эффективным удобрением является нейтрализованная известью, мелом или карбонатом магния аммиачная селитра.

**Мочевина.** Одним из лучших азотных удобрений является *мочевина* (или карбамид). Получают мочевину синтезом при высоких давлении и температуре из аммиака и диоксида углерода:

$$2NH_3 + CO_2 = (NH_2)_2CO + H_2O\,.$$

Выпускают мочевину в кристаллической или гранулированной форме. В почве мочевина под влиянием особых бактерий за несколько дней переводится в карбонат аммония:

$$(NH_2)_2CO + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3\,.$$

Хотя и карбонат аммония образован двумя слабыми электролитами, все же константа основности гидрата аммиака больше, чем константа кислотности угольной кислоты по второй ступени (см. табл. 8.4). Поэтому внесение мочевины в почву сопровождается временным местным подщелачиванием ее из-за гидролиза карбоната аммония. Затем в почве аммонийная форма постепенно переводится в нитратную. Это, в свою очередь, вызывает теперь подкисление почвы. Поэтому лучше мочевину вносить вместе с нейтрализующим агентом, например, мелом, которого по массе необходимо вносить приблизительно на 25% меньше, чем мочевины.

## 39.2. Фосфорные удобрения

Фосфор играет исключительно важную роль в осуществлении обмена энергии в растениях. Энергия солнечного света в процессе фотосинтеза и энергия, выделяющаяся в процессах окисления, происходящих в растении, накапливается в растениях в виде энергии фосфатных связей определенных соединений. Эта энергия используется растением для роста, поглощения питательных веществ из почвы, синтеза органических соединений. Усиленное снабжение растения фосфором позволяет получать более ранний урожай и более высокого качества.

Недостаток фосфора вызывает нарушение обмена энергии и веществ в растении. Замедляется рост растений, листья приобретают серо-зеленую, пурпурную и красно-фиолетовую окраску.

Поэтому фосфорные удобрения принадлежат к важнейшим минеральным удобрениям. Природные соединения фосфора — фосфориты и апатиты — содержат фосфор в виде нерастворимого среднего фосфата $Ca_3(PO_4)_2$, который плохо усваивается растениями. Для получения легко усваиваемых удобрений фосфориты подвергают химической переработке, заключающейся в превращении средней соли в кислую. Таким путем приготовляют наиболее важные фосфорные удобрения — суперфосфат, двойной суперфосфат и преципитат.

Для получения *суперфосфата* мелко размолотый природный фосфорит смешивают с серной кислотой. Смесь энергично перемешивают и загружают в непрерывно действующие камеры, где реакция заканчивается:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2\,.$$

В результате получается смесь сульфата кальция с дигидрофосфатом $Ca(H_2PO_4)_2$, сравнительно легко растворимым в воде. Эта смесь в измельченном или гранулированном виде и называется суперфосфатом.

Простой суперфосфат — удобрение со сравнительно невысоким содержанием питательных веществ.

*Двойной суперфосфат* представляет собой продукт разложения природного фосфата фосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2\,.$$

В двойном суперфосфате отсутствует сульфат кальция, что снижает затраты на его перевозку и внесение в почву.

*Преципитат* представляет собой фосфорное удобрение, в состав которого входит гидрофосфат кальция $CaHPO_4$, нерастворимый в воде, но растворяющийся при его внесении в кислые почвы. Получают преципитат осаждением его из раствора при взаимодействии фосфорной кислоты с мелом и др. методами.

Используются и другие фосфорные удобрения.



## 39.3. Калийные удобрения

Калий участвует в синтезе углеводов в растениях, обусловливает водоудерживающую способность клеток и тканей, повышает устойчивость растений к болезням.

Недостаток калия проявляется в том, что края и кончики листьев приобретают «обожженный» вид («краевой ожог»), на пластинках появляются мелкие ржавые крапинки. Клетки растут неравномерно, что вызывает куполообразное закручивание листьев. На листьях картофеля появляется также характерный бронзовый налет.

Калий откладывается в растениях главным образом в стеблях, поэтому удобрение земли навозом, содержащим солому, отчасти пополняет убыль калия. Но так как стебли перечисленных выше растений используются для промышленных целей, то в конце концов большая часть калия уходит из почвы, и для пополнения его убыли необходимо вносить в почву калийные удобрения.

Источником получения калийных удобрений служат естественные отложения калийных солей. В России такие отложения находятся в районе Соликамска. Пласты соли, состоящие главным образом из минералов карналлита $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ и сильвинита $KCl{\cdot}NaCl$, залегают на большой площади между верховьями Камы и предгорьями Урала. Калийные месторождения имеются также в Саратовской области.

В качестве калийных удобрений применяют как природные вещества, так и продукты их переработки. Из природных веществ используется главным образом сильвинит. Продуктами переработки, находящими наибольшее применение, являются хлорид и сульфат калия. Иногда применяется также растительная зола, содержащая калий главным образом в виде карбоната.

Все калийные удобрения — физиологически кислые соли.

Для нормального развития растениям требуются и другие элементы, особенно Ca, Mg, S, Fe, B, Mo, Mn, Cu, Zn, Co.

## 39.4. Микроудобрения

*Микроэлементами* называются Mg, Fe, B, Mo, Mn, Cu, Zn, Co в связи с тем, что малые количества их необходимы для нормальной жизнедеятельности растений. Микроэлементы повышают активность ферментов, способствуют синтезу сахара, крахмала, белков, нуклеиновых кислот, витаминов и ферментов. Микроэлементы вносят в почву с микроудобрениями.

*Борные удобрения* вносят в виде ортоборной кислоты, кристаллогидрата тетрабората натрия (буры) и др. формах. При использовании борных удобрений полностью устраняются многие заболевания растений: парша картофеля, суховершинность плодовых деревьев; увеличивается урожай и улучшается его качество.

*Медные удобрения* способствуют росту растений на некоторых малоплодородных почвах, повышают их устойчивость против засухи, холода и некоторых заболеваний. В качестве медных удобрений применяют отходы сернокислотной промышленности, медный купорос $CuSO_4{\cdot}5H_2O$.

## 39.5. Комплексные удобрения

Описанные выше удобрения называются *простыми*, так как содержат только один из необходимых растениям элементов. Более перспективными являются *комплексные удобрения*, содержащие сразу несколько питательных элементов. По способу производства комплексные удобрения делят на сложные, комбинированные и смешанные удобрения.

*Сложные минеральные удобрения* содержат несколько питательных элементов в составе одного химического соединения. К ним относятся калийная селитра $KNO_3$, аммофос $NH_4H_2PO_4$, диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$, магний-аммонийфосфат $MgNH_4PO_4$. *Аммофосы* получают путем взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком. В зависимости от степени нейтрализации образуется дигидрофосфат аммония (аммофос) $NH_4H_2PO_4$ или гидрофосфат аммония (диаммофос) $(NH_4)_2HPO_4$. При равных вносимых дозах азота и фосфора эффективность аммофосов обычно выше, чем смеси простых удобрений (суперфосфата и амиачной селитры).

Фосфат магния-аммония — тройное сложное удобрение, слабо растворимое в воде и медленно действующее. Его можно вносить как основное удобрение под все культуры и в больших дозах без вреда для растений.

*Комбинированные минеральные удобрения* — это гранулированные удобрения, содержащие в одной грануле несколько индивидуальных химических соединений с участием питательных элементов. Такие удобрения производят специальными методами химической и физической обработки первичного сырья или набора одно- или двухкомпонентных соединений. К комбинированным минеральным удобрениям относятся нитрофосы и нитрофоски, нитроаммофосы и нитроаммофоски, карбоаммофосы, полифосфаты аммония, жидкие комплексные удобрения и др.

О типах питательных элементов в этих удобрениях можно судить по названию удобрения. Например, *нитрофоска* — тройное удобрение, содержащее азот (*нитро*), фосфор (*фос*) и калий (*ка*). Получают нитрофоску сплавлением гидрофосфата аммония, $(NH_4)_2HPO_4$, нитрата аммония $NH_4NO_3$ и хлорида (или сульфата) калия.

*Жидкие комплексные удобрения* получают нейтрализацией фосфорных кислот аммиаком с добавлением мочевины, аммиачной селитры, солей калия и, в отдельных случаях, соединений микроэлементов.

# Приложение

*Некоторые единицы СИ*

| Величина | Единицы | | |
|---|---|---|---|
| | наименование | обозначение | |
| | | русское | международное |
| **Основные единицы** | | | |
| Длина | метр | м | m |
| Масса | килограмм | кг | kg |
| Время | секунда | с | s |
| Сила электрического тока | ампер | А | A |
| Температура | кельвин | К | K |
| Сила света | кандела | кд | Cd |
| Количество вещества | моль | моль | mol |
| **Производные единицы** | | | |
| Площадь | квадратный метр | $м^2$ | $m^2$ |
| Объем, вместимость | кубический метр | $м^3$ | $m^3$ |
| Скорость | метр в секунду | м/с | m/s |
| Ускорение | метр на секунду в квадрате | $м/с^2$ | $m/s^2$ |
| Частота периодического процесса | герц | Гц | Hz |
| Плотность | килограмм на кубический метр | $кг/м^3$ | $kg/m^3$ |
| Удельный объем | кубический метр на килограмм | $м^3/кг$ | $m^3/kg$ |
| Сила, вес | ньютон | Н | N |
| Удельный вес | ньютон на кубический метр | $Н/м^3$ | $N/m^3$ |
| Давление | паскаль | Па | Pa |
| Работа, энергия, количество теплоты | джоуль | Дж | J |
| Мощность | ватт | Вт | W |
| Поверхностное натяжение | ньютон на метр | Н/м | N/m |
| Количество электричества, электрический заряд | кулон | Кл | C |
| Плотность электрического тока | ампер на квадратный метр | $А/м^2$ | $A/m^2$ |
| Электрический момент диполя | кулон-метр | Кл · м | C · m |
| Электрическое напряжение, электрический потенциал | вольт | В | V |
| Напряженность электрического поля | вольт на метр | В/м | V/m |
| Электрическое сопротивление | ом | Ом | Ω |
| Электрическая проводимость | сименс | См | S |
| Теплоемкость | джоуль на кельвин | Дж/К | J/K |
| Удельная теплоемкость | джоуль на килограмм-кельвин | Дж/(кг · К) | J/(kg · K) |
| Теплопроводность | ватт на метр-кельвин | Вт/(м · К) | W/(m · K) |

*Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их наименований*

| Множитель, на который умножается единица | Приставка | Обозначение: русское | Обозначение: международное | Множитель, на который умножается единица | Приставка | Обозначение: русское | Обозначение: международное |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^{12}$ | тера | Т | T | $10^{-1}$ | (деци) | д | d |
| $10^{9}$ | гига | Г | G | $10^{-2}$ | (санти) | с | c |
| $10^{6}$ | мега | М | M | $10^{-3}$ | милли | м | m |
| $10^{3}$ | кило | к | k | $10^{-6}$ | микро | мк | $\mu$ |
| $10^{2}$ | (гекто) | г | h | $10^{-9}$ | нано | н | n |
| 10 | (дека) | да | da | $10^{-12}$ | пико | п | p |

В скобках указаны приставки, которые допускается применять только в наименовании дольних и кратных единиц, получивших широкое распространение (например, сантиметр, дециметр). Приставки рекомендуется выбирать так, чтобы численные значения величин находились в пределах от 0,1 до 1000.

*Соотношения между единицами энергии*

| Единица | Эквивалент: а. е. | кДж/моль | ккал/моль | эВ |
|---|---|---|---|---|
| 1 а. е. | 1 | 2625,4997 | 627,51 | 27,211608 |
| 1 кДж/моль | $3{,}8088 \cdot 10^{-4}$ | 1 | 0,2390057 | 0,0103644 |
| 1 ккал/моль | $1{,}5936 \cdot 10^{-3}$ | 4,184 | 1 | 0,043364 |
| 1 эВ | 0,036749 | 96,485 | 23,06036 | 1 |
| 1 $см^{-1}$ | $4{,}5563 \cdot 10^{-6}$ | 0,0119627 | 0,0028591 | $1{,}23985 \cdot 10^{-4}$ |
| 1 К | $3{,}1668 \cdot 10^{-6}$ | 0,0083145 | 0,0019871 | $8{,}6173 \cdot 10^{-5}$ |
| 1 МГц | $1{,}5198 \cdot 10^{-10}$ | $3{,}9903 \cdot 10^{-7}$ | $9{,}5371 \cdot 10^{-8}$ | $4{,}1357 \cdot 10^{-9}$ |

| Единица | Эквивалент: $см^{-1}$ | К | МГц |
|---|---|---|---|
| 1 а. е. | 219474,65 | 315777,0 | $5{,}5797 \cdot 10^{9}$ |
| 1 кДж/моль | 83,594 | 120,2739 | $2{,}5061 \cdot 10^{6}$ |
| 1 ккал/моль | 349,76 | 503,2997 | $1{,}04854 \cdot 10^{7}$ |
| 1 эВ | 8065,479 | 11604,50 | $2{,}41797 \cdot 10^{8}$ |
| 1 $см^{-1}$ | 1 | 1,438785 | 29979,2 |
| 1 К | 0,69502 | 1 | 20836,5 |
| 1 МГц | $3{,}33564 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}7993 \cdot 10^{-5}$ | 1 |

*Соотношения между единицами давления*

| Единица | Эквивалент: в Па | в мм рт. ст. | в дин/$см^2$ | в атм |
|---|---|---|---|---|
| 1Па | 1 | $7{,}50064 \cdot 10^{-3}$ | 10 | $0{,}986923 \cdot 10^{-5}$ |
| 1 дин/$см^2$ | 0,1 | $7{,}50064 \cdot 10^{-4}$ | 1 | $0{,}986923 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 физическая атмосфера (атм) | $1{,}01325 \cdot 10^{5}$ | 760,000 | $1{,}01325 \cdot 10^{4}$ | 1 |
| 1 техническая атмосфера (ат) | $9{,}80665 \cdot 10^{4}$ | 735,561 | $9{,}80665 \cdot 10^{4}$ | 0,967841 |
| 1 мм вод. ст. | 9,80665 | 0,0735561 | 98,0665 | $9{,}67841 \cdot 10^{-4}$ |
| 1 мм рт. ст. | 133,322 | 1 | 1333,22 | $1{,}31579 \cdot 10^{-3}$ |



*Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ*

| Величина | Единица | Эквивалент в единицах СИ |
|---|---|---|
| Длина | ангстрем (Å) | $10^{-10}$ м |
| Объем, вместимость | литр (л) | $10^{-3}$ $м^3$ |
| Сила, вес | дина (дин) | $10^{-5}$ Н |
| Поверхностное натяжение | дина на сантиметр (дин/см) | $10^{-3}$ Н/м |
| Электрический момент диполя | дебай (D) | $3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м |
| Относительная величина*) | процент (%) | $10^{-2}$ |
| | промилле (‰) | $10^{-3}$ |
| | миллионная доля (млн$^{-1}$) | $10^{-6}$ |

*) Безразмерное отношение физической величины к одноименной величине.

*Важнейшие физические постоянные*

| | |
|---|---|
| Скорость света в вакууме $c$ | $2{,}99792458 \cdot 10^{8}$ м · $с^{-1}$ |
| Постоянная Планка $h$ | $6{,}626176 \cdot 10^{-34}$ Дж · с |
| Гравитационная постоянная $G$ | $6{,}6720 \cdot 10^{-11}$ Н · $м^2$ · $кг^{-2}$ |
| Коэффициент перехода от массы к энергии | 931,5016 МэВ · (а. е. м.)$^{-1}$ |
| Абсолютный нуль температуры | −273,15 °С |
| Элементарный заряд $e$ | $1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл |
| Атомная единица массы (а. е. м.) | $1{,}6605655 \cdot 10^{-27}$ кг |
| Масса покоя электрона $m_e$ | $9{,}109534 \cdot 10^{-31}$ кг<br>$5{,}4858026 \cdot 10^{-4}$ а. е. м. |
| Масса покоя протона $m_p$ | $1{,}6726485 \cdot 10^{-27}$ кг<br>1,007276470 а. е. м. |
| Масса покоя нейтрона $m_n$ | $1{,}6749543 \cdot 10^{-27}$ кг<br>1,008665012 а. е. м. |
| Масса атома водорода $^1H$ | 1,007825036 а. е. м. |
| Масса атома гелия $^4He$ | 4,002603267 а. е. м. |
| Постоянная Авогадро $N_A$ | $6{,}022045 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$ |
| Постоянная Фарадея $F$ | $9{,}648456 \cdot 10^{4}$ Кл · $моль^{-1}$ |
| Универсальная газовая постоянная $R$ | 8,31441 Дж · $моль^{-1}$ · $К^{-1}$ |
| Объем одного моля идеального газа при нормальных условиях*) $V_0$ | $22{,}41383 \cdot 10^{-3}$ $м^3$ · $моль^{-1}$ |
| Тройная точка воды | 273,16 К (0,01 °С) |

*) Температура 0 °С, давление 101,325 кПа.

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

| периоды | ряды | группы элементов | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
| 1 | I | **H** 1<br>1,00794(7)<br>водород<br>$1s^1$<br>1 | | | | | | (H) | | | **He** 2<br>4,002602(2)<br>гелий<br>$1s^2$<br>2 |
| 2 | II | **Li** 3<br>[6,941(2)]<br>литий<br>$2s^1$<br>1 2 | **Be** 4<br>9,012182(3)<br>бериллий<br>$2s^2$<br>2 2 | **B** 5<br>10,811(5)<br>бор<br>$2p^1$<br>3 2 | **C** 6<br>12,011(1)<br>углерод<br>$2p^2$<br>4 2 | **N** 7<br>14,00674(7)<br>азот<br>$2p^3$<br>5 2 | **O** 8<br>15,9994(3)<br>кислород<br>$2p^4$<br>6 2 | **F** 9<br>18,9984032(9)<br>фтор<br>$2p^5$<br>7 2 | | | **Ne** 10<br>20,17976(6)<br>неон<br>$2p^6$<br>8 2 |
| 3 | III | **Na** 11<br>22,989768(6)<br>натрий<br>$3s^1$<br>1 8 2 | **Mg** 12<br>24,3050(6)<br>магний<br>$3s^2$<br>2 8 2 | **Al** 13<br>26,981539(5)<br>алюминий<br>$3p^1$<br>3 8 2 | **Si** 14<br>28,0855(3)<br>кремний<br>$3p^2$<br>4 8 2 | **P** 15<br>30,973762(4)<br>фосфор<br>$3p^3$<br>5 8 2 | **S** 16<br>32,066(6)<br>сера<br>$3p^4$<br>6 8 2 | **Cl** 17<br>35,4527(9)<br>хлор<br>$3p^5$<br>7 8 2 | | | **Ar** 18<br>39,948(1)<br>аргон<br>$3p^6$<br>8 8 2 |
| 4 | IV | **K** 19<br>39,0983(1)<br>калий<br>$4s^1$<br>1 8 8 2 | **Ca** 20<br>40,078(4)<br>кальций<br>$4s^2$<br>2 8 8 2 | **Sc** 21<br>44,955910(9)<br>скандий<br>$3d^14s^2$<br>2 9 8 2 | **Ti** 22<br>47,867(1)<br>титан<br>$3d^24s^2$<br>2 10 8 2 | **V** 23<br>50,9415<br>ванадий<br>$3d^34s^2$<br>2 11 8 2 | **Cr** 24<br>51,9961(6)<br>хром<br>$3d^54s^1$<br>1 13 8 2 | **Mn** 25<br>54,93805(1)<br>марганец<br>$3d^54s^2$<br>2 13 8 2 | **Fe** 26<br>55,845(2)<br>железо<br>$3d^64s^2$<br>2 14 8 2 | **Co** 27<br>58,93320(1)<br>кобальт<br>$3d^74s^2$<br>2 15 8 2 | **Ni** 28<br>58,6934(2)<br>никель<br>$3d^84s^2$<br>2 16 8 2 |
| | V | **Cu** 29<br>63,546(3)<br>медь<br>$3d^{10}4s^1$<br>1 18 8 2 | **Zn** 30<br>65,39(2)<br>цинк<br>$4s^2$<br>2 18 8 2 | **Ga** 31<br>69,723(1)<br>галлий<br>$4p^1$<br>3 18 8 2 | **Ge** 32<br>72,61(2)<br>германий<br>$4p^2$<br>4 18 8 2 | **As** 33<br>74,92159(2)<br>мышьяк<br>$4p^3$<br>5 18 8 2 | **Se** 34<br>78,96(3)<br>селен<br>$4p^4$<br>6 18 8 2 | **Br** 35<br>79,904(1)<br>бром<br>$4p^5$<br>7 18 8 2 | | | **Kr** 36<br>83,80(1)<br>криптон<br>$4p^6$<br>8 18 8 2 |
| 5 | VI | **Rb** 37<br>85,4678(3)<br>рубидий<br>$5s^1$<br>1 8 18 8 2 | **Sr** 38<br>87,62(1)<br>стронций<br>$5s^2$<br>2 8 18 8 2 | **Y** 39<br>88,90585(2)<br>иттрий<br>$4d^15s^2$<br>2 9 18 8 2 | **Zr** 40<br>91,224(2)<br>цирконий<br>$4d^25s^2$<br>2 10 18 8 2 | **Nb** 41<br>92,90638(2)<br>ниобий<br>$4d^45s^1$<br>1 12 18 8 2 | **Mo** 42<br>95,94(1)<br>молибден<br>$4d^55s^1$<br>1 13 18 8 2 | **Tc** 43<br>98,9072*<br>технеций<br>$4d^55s^2$<br>2 13 18 8 2 | **Ru** 44<br>101,07(2)<br>рутений<br>$4d^75s^1$<br>1 15 18 8 2 | **Rh** 45<br>102,90550(3)<br>родий<br>$4d^85s^1$<br>1 16 18 8 2 | **Pd** 46<br>106,42(1)<br>палладий<br>$4d^{10}5s^0$<br>0 18 18 8 2 |
| | VII | **Ag** 47<br>107,8682(2)<br>серебро<br>$5s^1$<br>1 18 18 8 2 | **Cd** 48<br>112,411(8)<br>кадмий<br>$5s^2$<br>2 18 18 8 2 | **In** 49<br>114,818(3)<br>индий<br>$5p^1$<br>3 18 18 8 2 | **Sn** 50<br>118,710(7)<br>олово<br>$5p^2$<br>4 18 18 8 2 | **Sb** 51<br>121,760(1)<br>сурьма<br>$5p^3$<br>5 18 18 8 2 | **Te** 52<br>127,60(3)<br>теллур<br>$5p^4$<br>6 18 18 8 2 | **I** 53<br>126,90447(3)<br>йод<br>$5p^5$<br>7 18 18 8 2 | | | **Xe** 54<br>131,29(2)<br>ксенон<br>$5p^6$<br>8 18 18 8 2 |
| 6 | VIII | **Cs** 55<br>132,90543(5)<br>цезий<br>$6s^1$<br>1 8 18 18 8 2 | **Ba** 56<br>137,327(7)<br>барий<br>$6s^2$<br>2 8 18 18 8 2 | **La**[57]-**Lu**[71]<br>* | **Hf** 72<br>178,49(2)<br>гафний<br>$5d^26s^2$<br>2 10 32 18 8 2 | **Ta** 73<br>180,9479(1)<br>тантал<br>$5d^36s^2$<br>2 11 32 18 8 2 | **W** 74<br>183,84(1)<br>вольфрам<br>$5d^46s^2$<br>2 12 32 18 8 2 | **Re** 75<br>186,207(1)<br>рений<br>$5d^56s^2$<br>2 13 32 18 8 2 | **Os** 76<br>190,23(3)<br>осмий<br>$5d^66s^2$<br>2 14 32 18 8 2 | **Ir** 77<br>192,217(3)<br>иридий<br>$5d^76s^2$<br>2 15 32 18 8 2 | **Pt** 78<br>195,08(3)<br>платина<br>$5d^96s^1$<br>1 17 32 18 8 2 |
| | IX | **Au** 79<br>196,96654(3)<br>золото<br>$5d^{10}6s^1$<br>1 18 32 18 8 2 | **Hg** 80<br>200,59(2)<br>ртуть<br>$6s^2$<br>2 18 32 18 8 2 | **Tl** 81<br>204,3833(2)<br>таллий<br>$6p^1$<br>3 18 32 18 8 2 | **Pb** 82<br>207,2(1)<br>свинец<br>$6p^2$<br>4 18 32 18 8 2 | **Bi** 83<br>208,98037(3)<br>висмут<br>$6p^3$<br>5 18 32 18 8 2 | **Po** 84<br>208,9824*<br>полоний<br>$6p^4$<br>6 18 32 18 8 2 | **At** 85<br>209,9871*<br>астат<br>$6p^5$<br>7 18 32 18 8 2 | | | **Rn** 86<br>222,0176*<br>радон<br>$6p^6$<br>8 18 32 18 8 2 |
| 7 | X | **Fr** 87<br>223,0197<br>франций<br>$7s^1$<br>1 8 18 32 18 8 2 | **Ra** 88<br>226,0254<br>радий<br>$7s^2$<br>2 8 18 32 18 8 2 | **Ac**[89]-**Lr**[103]<br>** | **Rf** 104<br>261,11<br>резерфордий<br>$6d^27s^2$<br>2 10 32 32 18 8 2 | **Db** 105<br>262,114<br>дубний<br>$6d^37s^2$<br>2 11 32 32 18 8 2 | **Sg** 106<br>263,118<br>сиборгий<br>$6d^47s^2$<br>2 12 32 32 18 8 2 | **Bh** 107<br>262,12<br>борий<br>$6d^57s^2$<br>2 13 32 32 18 8 2 | **Hs** 108<br>[265]<br>хассий<br>$6d^67s^2$<br>2 14 32 32 18 8 2 | **Mt** 109<br>[266]<br>мейтнерий<br>$6d^77s^2$<br>2 15 32 32 18 8 2 | |

***лантаноиды**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **La** 57<br>138,9055(2)<br>$5d^16s^2$<br>лантан<br>2 9 18 18 8 2 | **Ce** 58<br>140,115(4)<br>$4f^26s^2$<br>церий<br>2 8 20 18 8 2 | **Pr** 59<br>140,90765(3)<br>$4f^36s^2$<br>празеодим<br>2 8 21 18 8 2 | **Nd** 60<br>144,24(3)<br>$4f^46s^2$<br>неодим<br>2 8 22 18 8 2 | **Pm** 61<br>144,9127*<br>$4f^56s^2$<br>прометий<br>2 8 23 18 8 2 | **Sm** 62<br>150,36(3)<br>$4f^66s^2$<br>самарий<br>2 8 24 18 8 2 | **Eu** 63<br>151,965(9)<br>$4f^76s^2$<br>европий<br>2 8 25 18 8 2 | **Gd** 64<br>157,25(3)<br>$4f^75d^16s^2$<br>гадолиний<br>2 9 25 18 8 2 |
| **Tb** 65<br>158,92534(3)<br>$4f^96s^2$<br>тербий<br>2 8 27 18 8 2 | **Dy** 66<br>162,50(3)<br>$4f^{10}6s^2$<br>диспрозий<br>2 8 28 18 8 2 | **Ho** 67<br>164,93032(3)<br>$4f^{11}6s^2$<br>гольмий<br>2 8 29 18 8 2 | **Er** 68<br>167,26(3)<br>$4f^{12}6s^2$<br>эрбий<br>2 8 30 18 8 2 | **Tm** 69<br>168,9342<br>$4f^{13}6s^2$<br>тулий<br>2 8 31 18 8 2 | **Yb** 70<br>173,04(3)<br>$4f^{14}6s^2$<br>иттербий<br>2 8 32 18 8 2 | **Lu** 71<br>174,967(1)<br>$5d^16s^2$<br>лютеций<br>2 9 32 18 8 2 | |

****актиноиды**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ac** 89<br>227,0278<br>$6d^17s^2$<br>актиний<br>2 9 18 32 18 8 2 | **Th** 90<br>232,0381*<br>$6d^27s^2$<br>торий<br>2 10 18 32 18 8 2 | **Pa** 91<br>231,0359*<br>$5f^26d^17s^2$<br>протактиний<br>2 9 20 32 18 8 2 | **U** 92<br>238,0508*<br>$5f^36d^17s^2$<br>уран<br>2 9 21 32 18 8 2 | **Np** 93<br>237,0482*<br>$5f^46d^17s^2$<br>нептуний<br>2 9 22 32 18 8 2 | **Pu** 94<br>244,0642*<br>$5f^67s^2$<br>плутоний<br>2 8 24 32 18 8 2 | **Am** 95<br>243,0614*<br>$5f^77s^2$<br>америций<br>2 8 25 32 18 8 2 | **Cm** 96<br>247,0703*<br>$5f^76d^17s^2$<br>кюрий<br>2 9 25 32 18 8 2 |
| **Bk** 97<br>247,0703*<br>$5f^86d^17s^2$<br>берклий<br>2 9 26 32 18 8 2 | **Cf** 98<br>251,0796*<br>$5f^{10}7s^2$<br>калифорний<br>2 8 28 32 18 8 2 | **Es** 99<br>252,083<br>$5f^{11}7s^2$<br>эйнштейний<br>2 8 29 32 18 8 2 | **Fm** 100<br>257,0951<br>$5f^{12}7s^2$<br>фермий<br>2 8 30 32 18 8 2 | **Md** 101<br>258,1*<br>$5f^{13}7s^2$<br>менделевий<br>2 8 31 32 18 8 2 | **No** 102<br>259,101<br>$5f^{14}7s^2$<br>нобелий<br>2 8 32 32 18 8 2 | **Lr** 103<br>262,11<br>$6d^17s^2$<br>лоуренсий<br>2 9 32 32 18 8 2 | |

**U** 92 — Атомный номер
2 9 21 32 18 8 2 — Распределение электронов по уровням
238,0508* — Атомная масса
$5f^36d^17s^2$ — Распределение электронов по застраивающимся и последующим застроенным подуровням
уран

Относительные атомные массы приведены по данным IUPAC 1993 г. (В скобках указана точность последней значащей цифры).
Помеченные звездочкой атомные массы относятся к наиболее долгоживущему изотопу.

## Дополнительная литература


*Агафошин Н. П.* Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. М., «Просвещение», 1973. 208 с.

*Арзамасов Б.Н.* и др. Материаловедение. Под общей ред. Б. Н. Арзамасова. М., «Машиностроение», 1986. 384 с.

*Ария С. М., Семенов И. Н.* Краткое пособие по химии переходных элементов. Л., «Изд-во ЛГУ», 1972. 142 с.

*Астахов К. В.* Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., «Знание», 1969. 79 с.

*Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М., «Высшая школа», 1981. 680 с.

*Барнард А.* Теоретические основы неорганической химии. М., «Мир», 1968. 361 с.

*Басоло Ф., Джонсон Р.* Химия координационных соединений. М., «Мир», 1966. 196 с.

*Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. М., «Мир», 1975. 278 с.

*Грей Г.* Электроны и химическая связь. М., «Мир», 1967. 234 с.

*Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. Изд. 4-е. М., «Химия», 1971. 632 с.

*Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. Изд. 3-е. М., «Химия», 1976. 567 с.

*Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии. М., «Мир», 1982. Т. 1, 2.

*Желиговская Н. Н., Черняев И. И.* Химия комплексных соединений. М., «Высшая школа», 1966. 388 с.

*Зайцев О. С.* Общая химия. М., «Высшая школа», 1983. 248 с.

*Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., «Изд-во МГУ», 1973. 295 с.

*Зайцев О. С.* Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. М., «Химия», 1990. 352 с.

*Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру. Пер. с англ. под ред. В. М. Потапова. М., «Химия», 1983. 224 с.

*Карапетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов. Изд. 3-е. М., «Высшая школа», 1978. 334 с.

*Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. Изд. 3-е. М., «Высшая школа», 1978. 304 с.

*Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М., «Высшая школа», 1981. 632 с.

*Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 470 с.

*Карапетьянц М. Х., Лучинский Г. П., Мастрюков В. С., Хомутов Н. Е.* Введение в общую химию Под ред. Лучинского Г. П. М., «Высшая школа», 1980. 256 с.

*Кемпбел Дж.* Почему происходят химические реакции. М., «Мир», 1967. 158 с.

*Кемпбел Дж.* Современная общая химия. М., «Мир», 1975. Т. 1—3.

*Корольков Д. В.* Основы неорганической химии. М., «Просвещение», 1982. 271 с.

*Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1969. Ч. 1—3.







*Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М., «Мир», 1979. 677 с.

*Красовицкая Т. И.* Электронные структуры атомов и химическая связь. Изд. 2-е. М., «Просвещение», 1980. 224 с.

Краткая химическая энциклопедия. Т. 1—5. М., «Советская энциклопедия», 1961—1967.

*Крестов Г. А.* Теоретические основы неорганической химии. М., «Высшая школа», 1982. 295 с.

*Лучинский Г. П.* Курс химии. М., «Высшая школа», 1985. 416 с.

*Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. М., «Высшая школа», 1979. 407 с.

*Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Изд. 3-е. Т. 1, 2. М., «Химия», 1973.

*Неницеску К.* Общая химия. М., «Мир», 1968. 816 с.

*Новиков Г. И.* Введение в неорганическую химию. Ч. 1, 2. Минск, «Вышэйшая школа», 1973—1974.

Общая химия. Под ред. Соколовской Е. М., Возченко Г. Д., Гузея Л. С. М., «Изд-во МГУ», 1980. 726 с.

*Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. М., «Мир», 1973. 331 с.

*Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Изд. 2-е. СПб., «Химия», 1978. 392 с.

*Реми Г.* Курс неорганической химии. Т. 1, 2. М., «Мир». 1963—1966.

*Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Т. 1, 2. М., «Мир», 1971.

*Семишин В. И.* Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М., «Химия», 1972. 187 с.

*Слейбо У., Персонс Т.* Общая химия. М., «Мир», 1979. 550 с.

*Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М., «Химия», 1989. 256 с.

*Степин Б. Д.* Применение международной системы единиц физических величин в химии. М., «Высшая школа», 1990. 96 с.

Соросовский образовательный журнал. М., в 1995 г вышел один номер журнала, №1, начиная с 1996 г ежегодно выходит по 12 (№№1—12) номеров журнала.

*Суворов А. В., Никольский А. Б.* Общая химия. СПб., «Химия», 1997. 624 с.

*Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С.* Программированное пособие по общей химии. М., «Изд-во МГУ», 1971. 378 с.

*Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С.* Программированное пособие по общей и неорганической химии. М., «Изд-во МГУ», 1975. 416 с.

*Трифонов Д. Н.* Структура и границы периодической системы. М., «Атомиздат», 1969. 271 с.

*Хананашвили Л. М., Андрианов К. А.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., «Химия», 1983. 414 с.

*Щукарев С. А.* Неорганическая химия. Т. 1, 2. М., «Высшая школа», 1970 – 1974.

*Эрдеи-Груз Т.* Основы строения материи. Пер. с нем. под ред. Г. Б. Жданова. М., «Мир», 1976. 438 с.

# Предметный указатель

*Учебное издание*

**Глинка Николай Леонидович**

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Формат 70 × 100 1/16. Объем 45,5 п. л. Доп. тираж 4000 экз.
Издательство «Интеграл-Пресс». 125130. г. Москва, а/я 240.
ЛР №065120 от 18.04.97.
Отпечатано с оригинал-макета в ГУП ППП «Типография «Наука»
Академиздатцентра «Наука» РАН. 121009, Москва, Шубинский пер., 6. Заказ № 8246